

REC'D 11 NOV 2004

PCT/JP2004/014558

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28. 9. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月29日
Date of Application:

出願番号 特願2003-337852
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-337852]

出願人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋

出証番号 出証特2004-3097827

【書類名】 特許願
【整理番号】 P045937
【提出日】 平成15年 9月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 2/01

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 田口 敏樹

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗宇 百合子
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0003489

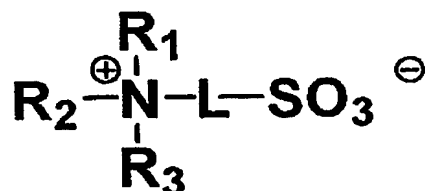
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも染料、水および／または水混和性有機溶媒ならびに下記一般式 (A) で表される化合物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

一般式 (A)

【化 1】



式中、 $R_1 \sim R_3$ はアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。 L は 2 価の連結基を表す。 $R_1 \sim R_3$ もしくは L 中の少なくとも 1 つに、炭素数 8 以上の基を含有する。

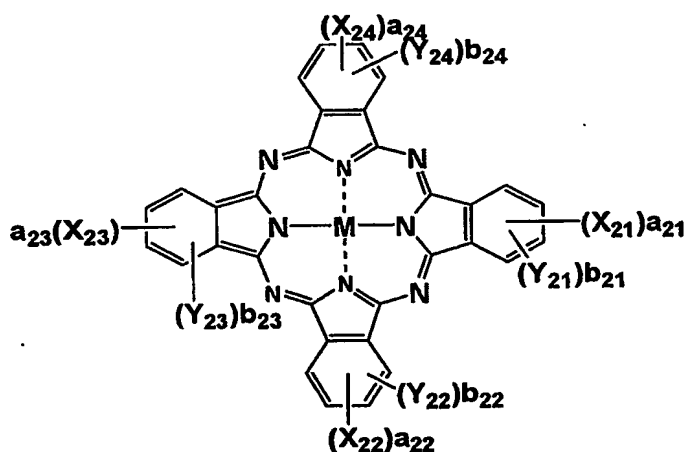
【請求項 2】

該染料が下記一般式 (1) ~ (4) で表される染料から選ばれた少なくとも 1 つであることを特徴とする第 1 項記載のインクジェット用インク。

一般式 (1) $(A_{11} - N = N - B_{11})_n - L$

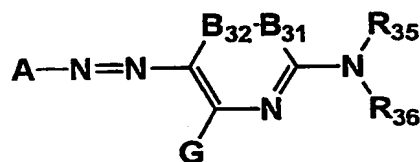
一般式 (2)

【化 2】



一般式 (3)

【化 3】



一般式 (4) $A_{41} - (N = N - B_{41}^m)_n - N = N - C_{41}$

一般式 (1) 中、 A_{11} および B_{11} はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。 n は 1 または 2 を表し、 L は水素原子、1 価の置換基、単なる結合または 2 価の連結基を表す。但し、 n が 1 の場合には L は水素原子または 1 価の置換基を表し、 A_{11} 、 B_{11} 共に 1 価の複素環基である。 n が 2 の場合には L は単なる結合または 2 価の連結基を表し、 A_{11} 、 B_{11} の一方が 1 価の複素環基であり、他方が 2 価の複素環基である。

一般式 (2) 中、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} はそれぞれ独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR$

$_{21}R_{22}$ 、スルホ基、 $-\text{CONR}_{21}R_{22}$ 、または $-\text{COOR}_{21}$ を表す。

Zはそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_{21} 、 R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。

$a_{21} \sim a_{24}$ 、 $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ の置換基数を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ独立に0～4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ はそれぞれ独立に0～4の数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ が2以上の数を表す時、複数の $X_{21} \sim X_{24}$ 、および $Y_{21} \sim Y_{24}$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。Mは水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

一般式(3)中、Aは5員複素環ジアゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。

B_{31} および B_{32} は各々 $=CR_{31}-$ 、 $-CR_{32}=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{31}-$ または $-CR_{32}=$ を表す。 R_{35} 、 R_{36} は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表わし、各基は更に置換基を有していても良い。

G、 R_{31} 、 R_{32} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

R_{31} と R_{35} 、あるいは R_{35} と R_{36} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

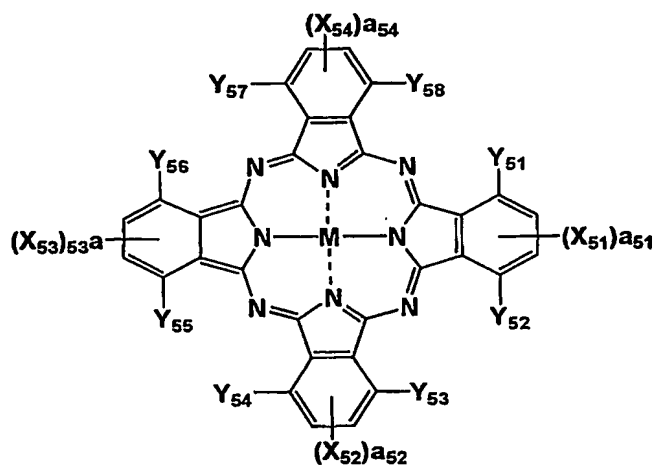
一般式(4)中、 A_{41} 、 B_{41} および C_{41} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す(A_{41} および C_{41} は一価の基であり、 B_{41} は二価の基である)。mは1または2であり、nは0以上の整数である。

【請求項3】

一般式(2)で表される染料が特に下記一般式(5)で表されるものであることを特徴とする第1または2項記載のインクジェット用インク。

一般式(5)

【化 4】



前記一般式 (5) において、 $X_{51} \sim X_{54}$ および $Y_{51} \sim Y_{54}$ 、 M は一般式 (2) 中の $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ 、 M とそれぞれ同義である。 $a_{51} \sim a_{54}$ はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。

【請求項 4】

第 1 ～ 3 項記載のインクを少なくとも 1 つ含むことを特徴とするインクジェット用インクセット。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット用インク、インクジェット用インクセット

【技術分野】

【0001】

本発明は、画像の耐久性に優れたインクジェット用インク、ならびにインクセットに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。これまで、良好な色相を有し、堅牢な染料について検討を進め、インクジェット用着色剤として優れたものの開発を進めてきた。しかしながら、オゾン堅牢性、光堅牢性の部分で、銀塩写真に比べると大きく劣っていることがわかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、堅牢性が改良されたインクジェット用インクならびにインクセットを提供することである。

【課題を解決するための手段】

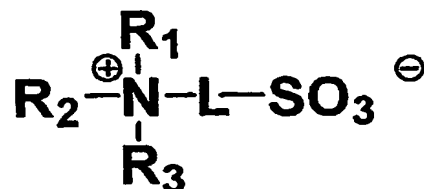
【0005】

本発明の課題は、下記1～4項記載のインクジェット用インクならびにインクセットによって達成された。

1) 少なくとも染料、水および／または水混和性有機溶媒ならびに下記一般式（A）で表される化合物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

一般式（A）

【化1】



式中、 $R_1 \sim R_3$ はアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。 L は2価の連結基を表す。 $R_1 \sim R_3$ もしくは L 中の少なくとも1つに、炭素数8以上の基を含有する。

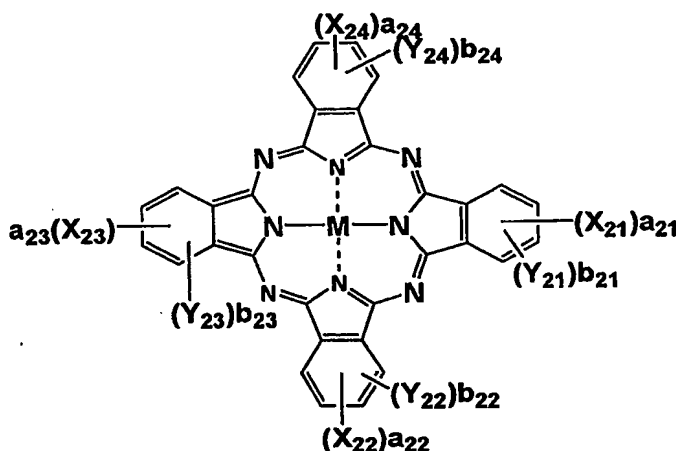
2) 該染料が下記一般式(1)～(4)で表される染料から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする第1項記載のインクジェット用インク。

一般式(1) $(A_{11}-N=N-B_{11})_n-L$

一般式(2)

【0006】

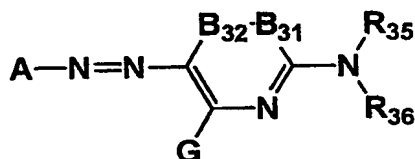
【化2】



【0007】

一般式(3)

【化3】



【0008】

一般式(4) $A_{41}-(N=N-B_{41}^m)_n-N=N-C_{41}$

一般式(1)中、 A_{11} および B_{11} はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。 n は1または2を表し、 L は水素原子、1価の置換基、単なる結合または2価の連結基を表す。但し、 n が1の場合には L は水素原子または1価の置換基を表し、 A_{11} 、 B_{11} 共に1価の複素環基である。 n が2の場合には L は単なる結合または2価の連結基を表し、 A_{11} 、 B_{11} の一方が1価の複素環基であり、他方が2価の複素環基である。

一般式(2)において X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} はそれぞれ独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ 、スルホ基、 $-CONR_{21}R_{22}$ 、または $-COOR_{21}$ を表す。

Z はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_{21} 、 R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} はそれぞれ独立に、1価の置換基を表す。

$a_{21} \sim a_{24}$ 、 $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ の置換基数を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ独立に0～4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ は

それぞれ独立に 0～4 の数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ が 2 以上の数を表す時、複数の $X_{21} \sim X_{24}$ 、および $Y_{21} \sim Y_{24}$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。M は水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

一般式 (3) において、A は 5 員複素環ジアゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。

B_{31} および B_{32} は各々 $=CR_{31}-$ 、 $-CR_{32}=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{31}-$ または $-CR_{32}=$ を表す。 R_{35} , R_{36} は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表わし、各基は更に置換基を有していても良い。

G, R_{31} , R_{32} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基 (アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

R_{31} と R_{35} 、あるいは R_{35} と R_{36} が結合して 5 乃至 6 員環を形成しても良い。

一般式 (4) 中、 A_{41} 、 B_{41} および C_{41} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す (A_{41} および C_{41} は一価の基であり、 B_{41} は二価の基である)。m は 1 または 2 であり、n は 0 以上の整数でる。

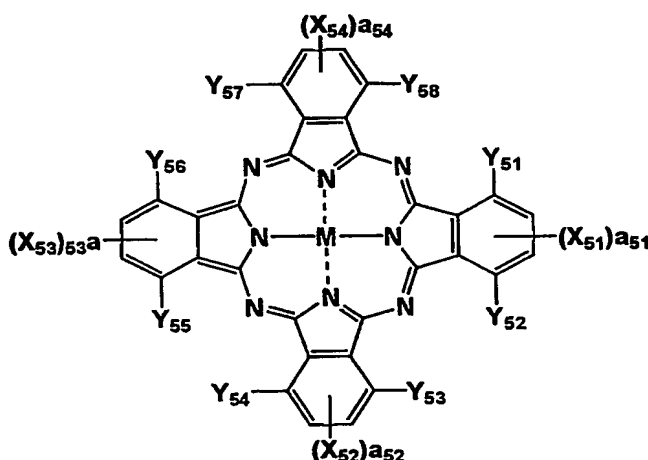
上記のうち、一般式 (3) で表される染料が好ましい。

3) 一般式 (2) で表される染料が特に下記一般式 (5) で表されるものであることを特徴とする第 1 または 2 項記載のインクジェット用インク。

一般式 (5)

【0009】

【化 4】



【0010】

前記一般式 (5) において、 $X_{51} \sim X_{54}$ および $Y_{51} \sim Y_{54}$ 、M は一般式 (2) 中の $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ 、M とそれぞれ同義である。 $a_{51} \sim a_{54}$ はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。

4) 第 1～3 項記載のインクを少なくとも 1 つ含むことを特徴とするインクジェット用インクセット。

【発明の効果】

【0011】

一般式(A)で表される化合物を含有するインクジェット用インクは用いる染料の受像材料中における媒染状態及び電子状態を変化させ、耐候性、特に耐オゾン性を向上させる効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のインクジェット用インクは、スルホ基を含むベタイン型の化合物を含有するという特徴を有する。ただしベタイン型化合物の中でも、前掲の一般式(A)で表される化合物を本発明では好ましく用いる。

式中、 $R_1 \sim R_3$ はアルキル基(置換されていてもよい。好ましくは炭素数1ないし20の基である。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、オレイル基など)、アリール基(置換されていてもよい。好ましくは炭素数6ないし20の基である。例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、クミル基、ドデシルフェニル基など)、ヘテロ環基(置換されていてもよい。好ましくは炭素数2ないし20の基である。例えばピリジル基、キノリル基など)。を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。この中で特に好ましくはアルキル基である。Lは2価の連結基を表す。この例としては、アルキレン基、アリーレン基を基本的な構成単位として含む2価の連結基が好ましい。連結主鎖部に酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含有してもよい。 $R_1 \sim R_3$ もしくはLには種々の置換基が置換可能である。例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p -メチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~12、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2 -ナフチルオキシ等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例

例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニル等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。))等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。また、 $R_1 \sim R_3$ もしくはLを介して、ペタイン構造が複数含まれていてもよい。

【0013】

本発明の化合物(A)においては、 $R_1 \sim R_3$ もしくはL中の少なくとも1つに、炭素数8以上の基を含有する。中でも特に、 $R_1 \sim R_3$ に炭素数8以上の長鎖アルキル基が含有されるものが好ましい。Lは無置換のアルキレン基(好ましくは炭素数2~4のアルキレン基)が好ましい。

$R_1 \sim R_3$ 、Lの好ましい組合せは $R_1 \sim R_3$ が炭素数8以上の長鎖アルキル基であり、かつLは無置換の炭素数2~4のアルキレン基)の場合である。

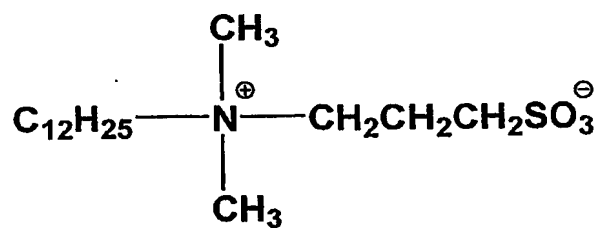
【0014】

以下に本発明の化合物(A)として好ましい例を列举するが、本発明はもちろんこれによって限定されるものではない。

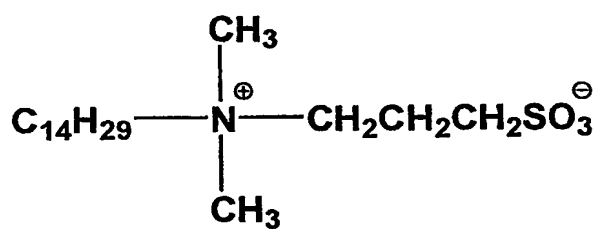
【0015】

【化5】

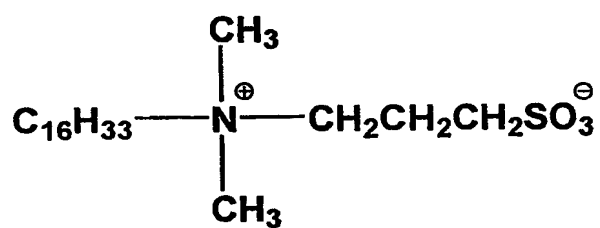
X-1



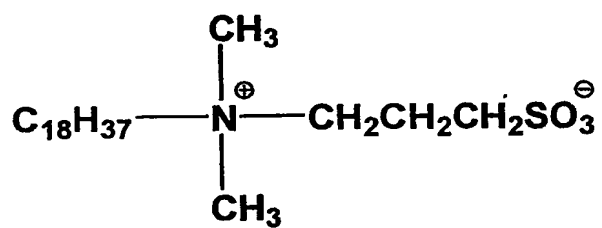
X-2



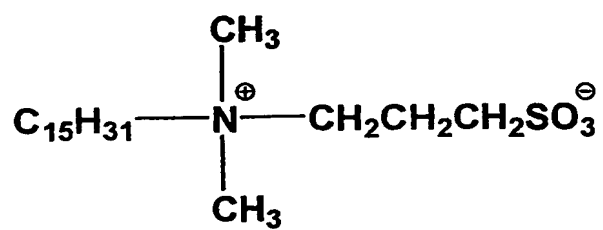
X-3



X-4



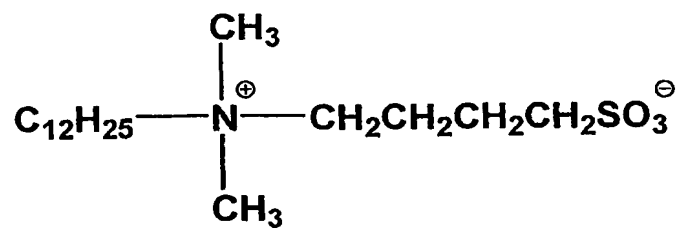
X-5



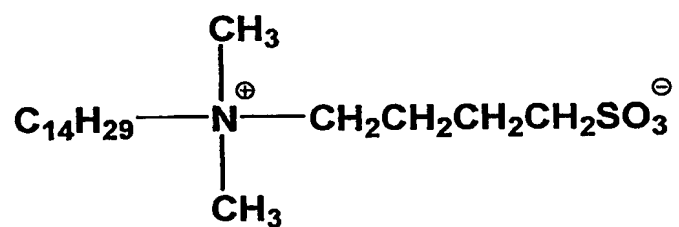
【0016】

【化6】

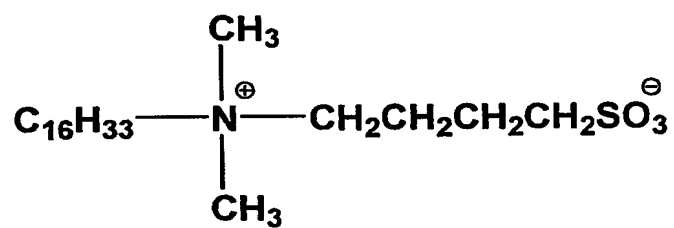
X-6



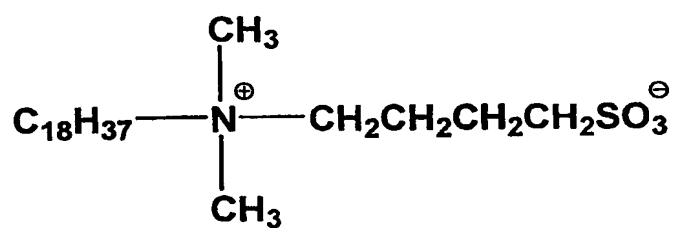
X-7



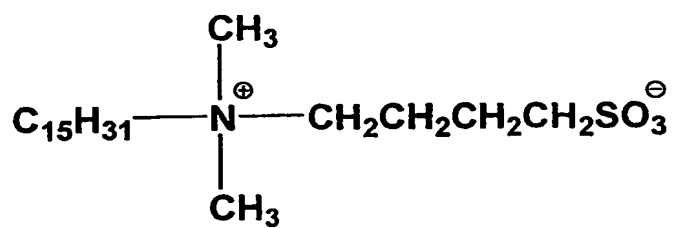
X-8



X-9



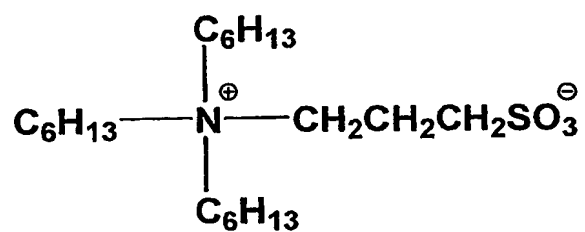
X-10



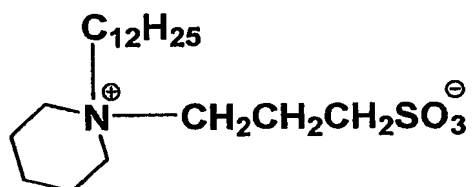
【0017】

【化 7】

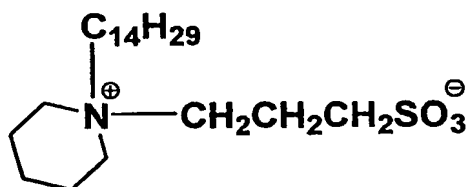
X-11



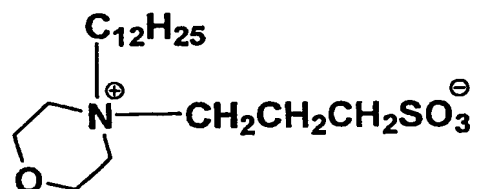
X-12



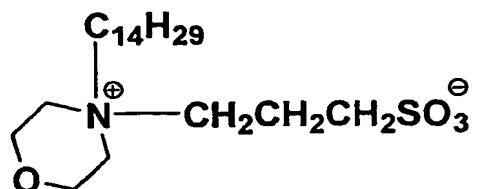
X-13



X-14



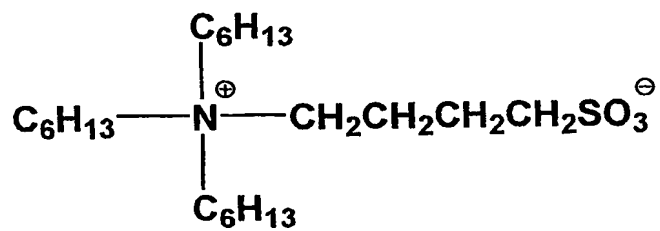
X-15



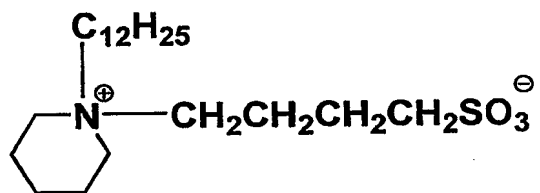
【0018】

【化8】

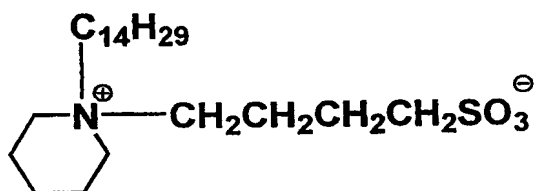
X-16



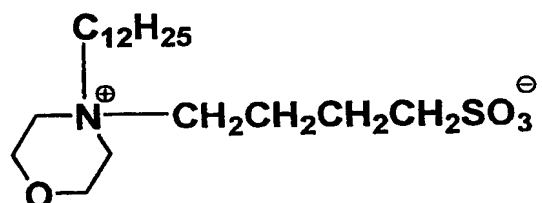
X-17



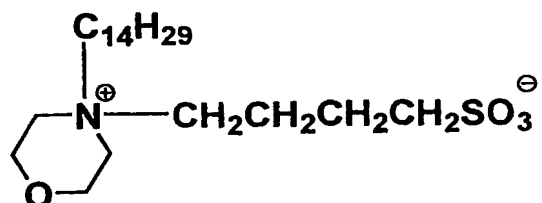
X-18



X-19



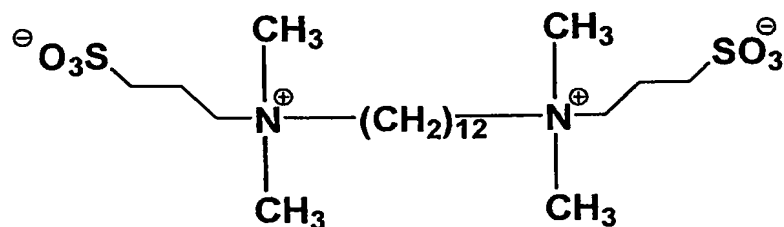
X-20



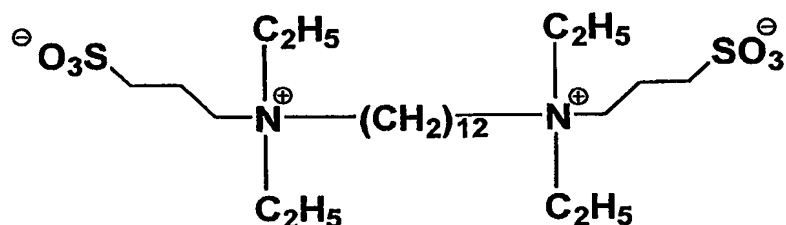
【0019】

【化9】

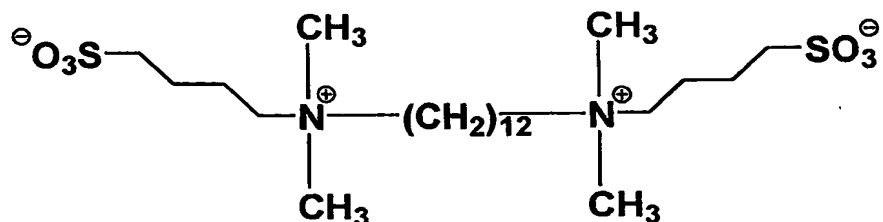
X-21



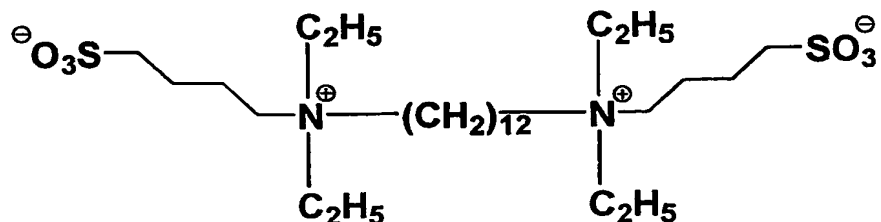
X-22



X-23



X-24



【0020】

本発明の化合物（A）はインク中に0.01～20質量パーセント、好ましくは0.1～10質量パーセント、さらに好ましくは0.5～5質量パーセント含有される。

【0021】

本発明のインクセットに使用するインクは、染料を水もしくは有機溶媒に溶解してなるインクである。中でも水溶性染料による水溶液タイプのインクであることが好ましい。

【0022】

まず、本発明に用いるインクジェット用インクに含まれる染料について説明する。

本発明において使用する染料は、堅牢性、オゾンガスに対する堅牢性の点から、酸化電位が1.0V（vs SCE）よりも貴である染料が好ましく、1.1V（vs SCE）よりも貴である染料がさらに好ましく、1.2V（vs SCE）よりも貴である染料が特に

好ましい。染料の種類としては、上記物性要件を満たすアゾ染料や金属キレート染料が特に好ましい。

酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954 年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980 年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984 年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0023】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (v_s SCE) を染料の酸化電位とする。

【0024】

E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

【0025】

また、本発明において使用する染料のうち、カラー画像形成に使用する染料の場合は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であるということが好ましく、特に吸収スペクトルにおいて長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このため λ_{max} を基準として、 λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max}+70\text{nm}$ の吸光度 $I(\lambda_{max}+70\text{nm})$ との比 $I(\lambda_{max}+70\text{nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.2 以下であるイエロー染料が好ましく、0.1 以下がさらに好ましい。

逆に、黒色画像形成用の染料の場合は、スペクトルのなるべく広範な領域をカバーすることが好ましく、半値幅で 100nm 以上の染料を好ましく使用する。

【0026】

(イエロー染料)

以下、本発明に有用なイエロー染料について詳細に説明する。

本発明において使用するイエロー染料は、堅牢性、オゾンガスに対する堅牢性の点から、酸化電位が 1.0 V (v_s SCE) よりも貴である染料が好ましく、1.1 V (v_s SCE) よりも貴である染料がさらに好ましく、1.2 V (v_s SCE) よりも貴である染料が特に好ましい。染料の種類としては、上記物性要件を満たすアゾ染料が特に好ましい。

酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954 年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980 年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984 年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0027】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

【0028】

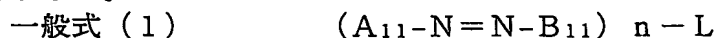
E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、イエロー染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

【0029】

また、本発明において使用する染料は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であるということが好ましく、特に吸収スペクトルにおいて長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このため λ_{max} が 390 nm から 470 nm にあり、 λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max}+70\text{nm}$ の吸光度 $I(\lambda_{max}+70\text{nm})$ との比 $I(\lambda_{max}+70\text{nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.20 以下であるイエロー染料が好ましく、0.15 以下がより好ましく、0.10 以下がさらに好ましい。なお、ここで定義した吸収波長及び吸光度は、溶媒 (水又は酢酸エチル) 中での値を示す。

【0030】

このような酸化電位及び吸収特性を満足する染料として、下記一般式 (1) で表されるものが好ましい。



式中、 A_{11} および B_{11} はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。前記複素環としては、5 員環または 6 員環から構成された複素環が好ましく、単環構造であっても、2 つ以上の環が縮合した多環構造であっても良く、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、N、O、S 原子が好ましい。 n は 1 または 2 から選ばれる整数を表し、2 がより好ましい。L は水素原子、1 価の置換基、単なる結合または 2 価の連結基を表す。但し、 n が 1 の場合には L は水素原子または 1 価の置換基を表し、 A_{11} 、 B_{11} 共に 1 価の複素環基である。 n が 2 の場合には L は単なる結合または 2 価の連結基を表し、 A_{11} 、 B_{11} の一方が 1 価の複素環基であり、他方が 2 価の複素環基である。

L が水素原子または 1 価の置換基の場合、L は A_{11} または B_{11} と任意の位置で結合しうる。L が単なる結合または 2 価の連結基の場合、L は A_{11} または B_{11} と任意の位置で結合しうるが、 A_{11} 、 B_{11} の複素環基の環形成の、炭素原子またはヘテロ原子 (好ましくは窒素原子) と結合することが好ましい。

【0031】

前記一般式 (1) において、 A_{11} で表される複素環としては、5-ピラゾロン、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾロン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、ピリドン、ピリジン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラゾロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。中でも 5-ピラゾロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、2,6-ジアミノピリジン、ピラゾロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラゾ

ロトリアゾールが特に好ましい。

【0032】

B₁₁で表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、またはベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフエン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、またはチアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、または1, 3, 4-チアジアゾールが特に好ましい。

【0033】

A₁₁およびB₁₁に置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基または下記のイオン性親水性基が例として挙げられる。

Lが表す1価の置換基としては、上記A₁₁及びB₁₁に置換する置換基もしくは下記のイオン性親水性基を挙げることができる。Lが表す2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、-CO-、-SO_n- (nは0、1、2)、-NR- (Rは水素原子、アルキル基、アリール基を表す)、-O-、およびこれらの連結基を組み合わせた二価の基であり、さらにそれらはA₁₁及びB₁₁に置換する置換基で挙げた置換基または下記のイオン性親水性基を有していても良い。

【0034】

一般式(1)の染料は分子内にアニオン性解離基を有し、アニオン性解離基中、イオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、中でもカルボキシル基、スルホ基が好ましい。特に少なくとも1つはカルボキシル基である事が最も好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

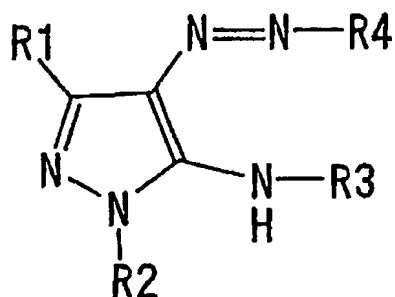
【0035】

一般式(1)で表される染料の中でも、A₁₁-N=N-B₁₁の部分が一般式(Y2)、(Y3)、(Y4)に相当する染料が好ましい。

一般式 (Y2)

【0036】

【化10】



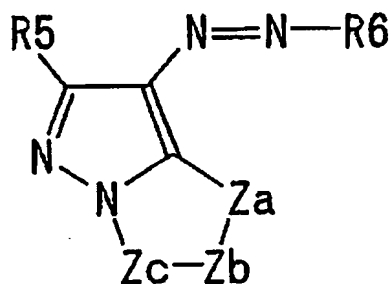
【0037】

一般式 (Y2) 中、R1 および R3 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、R2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、R4 は複素環基を表す。

一般式 (Y3)

【0038】

【化11】



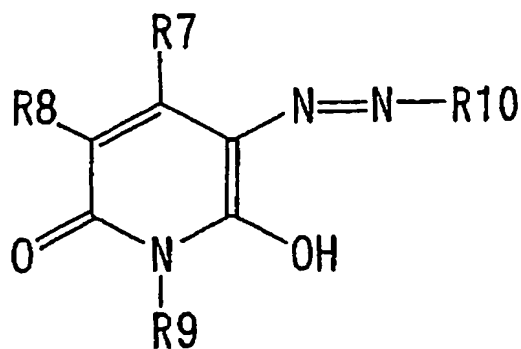
【0039】

一般式 (Y3) 中、R5 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、Za は $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R11)=$ を表し、Zb および Zc は各々独立して、 $-N=$ または $-C(R11)=$ を表し、R11 は水素原子または非金属置換基を表し、R6 は複素環基を表す。

一般式 (Y4)

【0040】

【化12】



【0041】

一般式(Y4)において、R7およびR9は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはイオン性親水性基を表し、R8は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル、アリールスルホニル基、アシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、R10は複素環基を表す。

【0042】

前記一般式(Y2)、(Y3)および(Y4)中、R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

【0043】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至20のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

【0044】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が6乃至20のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0045】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびp-トリルチオが含まれる。

【0046】

R2及び後述のR²²で表される複素環基は、5員または6員の複素環が好ましくそれらはさらに縮環していても良い。複素環を構成するヘテロ原子としては、N、S、Oが好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環はさら

に置換されていてもよく、置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。好ましい複素環は、6員の含窒素芳香族複素環であり、特にトリアジン、ピリミジン、フタラジンを好ましい例としてあげることが出来る。

【0047】

R 8が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

R 1, R 3, R 5, R 8が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

【0048】

R 8が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。R 8が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3, 5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

【0049】

R 8が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1乃至20のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。

R 8が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0050】

R 8が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1乃至20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

R 7, R 8, R 9が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

【0051】

R 2, R 7, R 8, R 9が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

R 8が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ- (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が含まれる。

。

【0052】

R 8 が表すアルキルスルホニルおよびアリールスルホニル基の例には、メチルスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。

R 2, R 8 が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のアシル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0053】

R 8 が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基および無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例にはアルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。アミノ基の例には、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノおよび 2-クロロアニリノが含まれる。

【0054】

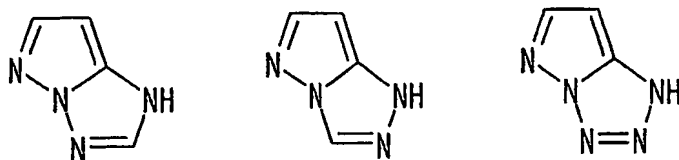
R 4, R 6, R 10 で表される複素環基は、一般式 (1) の B で表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も先述のものと同じである。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が 1 乃至 12 のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、前記アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

【0055】

前記一般式 (Y 3) 中、Z a は $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R 11)=$ を表し、Z b および Z c は各々独立して、 $-N=$ または $-C(R 11)=$ を表し、R 11 は水素原子または非金属置換基を表す。R 11 が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R 1 が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式 (Y 3) に含まれる 2 つの 5 員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【0056】

【化 13】



【0057】

上記で説明した各置換基がさらに置換基を有していても良い場合の置換基の例としては、先述の一般式 (1) の複素環 A₁₁、B₁₁ に置換しても良い置換基を挙げることが出来る。

。

【0058】

前記一般式 (Y 2) ~ (Y 4) で表される染料は、分子内にイオン性親水性基を少なくとも 1 つ有することが好ましい。前記一般式 (Y 2) ~ (Y 4) 中の、R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 の少なくともいずれかがイオン性親水性基である染料の他、前記一般式 (Y 2) ~ (Y 4) 中の、R 1 ~ R 11 がさらにイオン性親水性基を置換基として有する染料が含まれる。

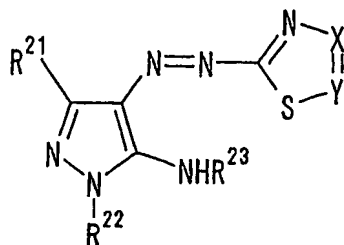
【0059】

上記一般式 (Y 2)、(Y 3)、及び (Y 4) のうち、好ましいものは一般式 (Y 2) であるが、中でも下記一般式 (Y 2-1) で表されるものが特に好ましい。

一般式 (Y 2-1)

【0060】

【化 14】



【0061】

式 (Y2-1) 中、 R^{21} 及び R^{23} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。 R^{22} は、アリール基または複素環基を表す。X 及び Y は、一方は窒素原子を表し、他方は $-CR^{24}$ を表す。 R^{24} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシルアミノ基を表す。それぞれの置換基はさらに置換していてもよい。

一般式 (Y2-1) において、イオン性親水性基を有する染料が好ましい。

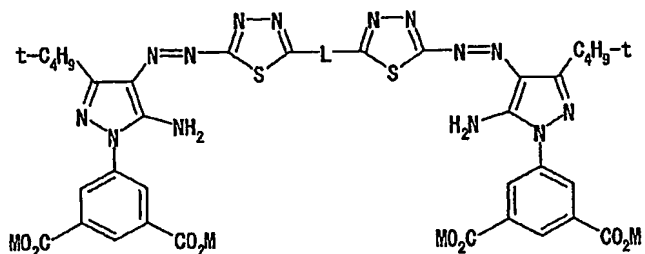
本発明で使用される好ましい染料としては、特願2002-229222号の国内優先出願:特願2003-286844号、特願2002-211683号、特願2002-124832号、特開2003-128953号、特開2003-41160号に記載されたものが挙げられるが、中でも以下に例示する化合物が特に好ましい。なお、本発明に用いることのできる染料は、これらに限定されるものではない。これらの化合物は特願2002-229222号、特願2003-286844号、特願2002-211683号、特願2002-124832号、特開2003-128953号、特開2003-41160号、特開平2-24191号、特開2001-279145号を参考にして合成することができる。

【0062】

以下に、本発明で使用される好ましい染料の具体例を示すが、本発明に用いられる染料は、下記の具体例に限定されるものではない。

【0063】

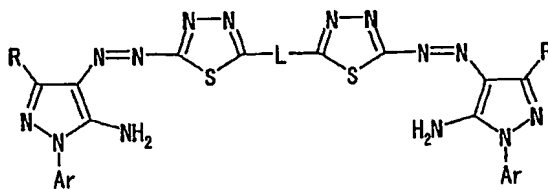
【化15】



Dye	L	M
1	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	Na
2	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	Li
3	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	Na
4	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	K
5	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	Li
6	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	NH ₄
7	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	HN(Et) ₃
8	$\text{---SCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHS}}\text{---}$	Na
9	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	Na
10	$\text{---SCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2}\text{S---}$	Na
11	$\text{---SCH}_2\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CHS}}\text{---}$	Na
12	$\text{---SCH}_2\underset{\text{CO}_2\text{Na}}{\text{CHS}}\text{---}$	Na
13		Na
14		Na

【0064】

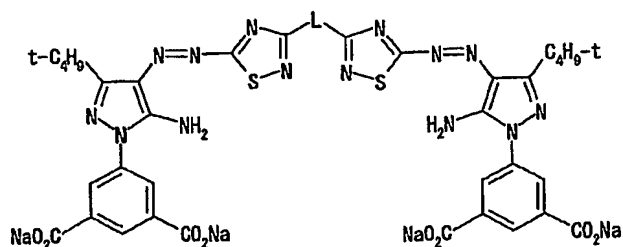
【化 16】



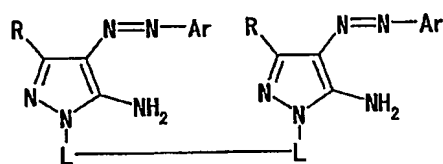
Dye	Ar	L	R
15		$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
16		$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
17		$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
18		$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
19		$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
20			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
21		$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$	Ph

【0065】

【化 17】



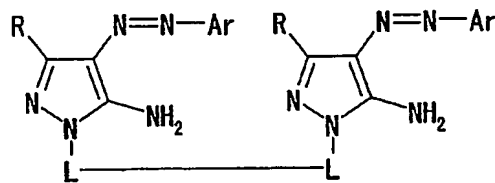
Dye	L
22	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$
23	



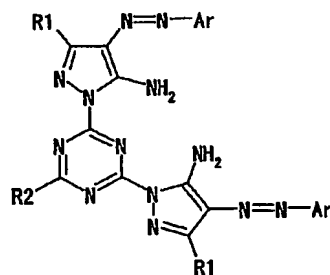
Dye	Ar	L	R
24			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$
25			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$
26			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$
27			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$
28			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$

【0066】

【化18】



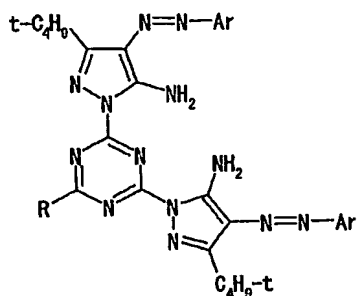
Dye	Ar	L	R
29			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$
30			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$
31			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$



Dye	Ar	R 1	R2
32		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
33		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	$\text{—NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$

【0067】

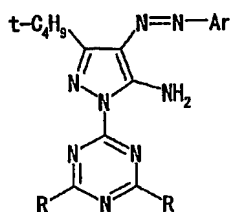
【化 19】



Dye	Ar	R
34		
35		
36		
37		
38		
39		

【0068】

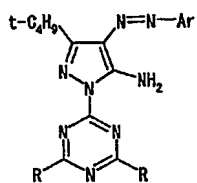
【化20】



Dye	Ar	R
40		$\text{—NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
41		
42		
43		$\text{—N(CH}_2\text{CO}_2\text{Na)}_2$
44		
45		
46		
47		
48		

【0069】

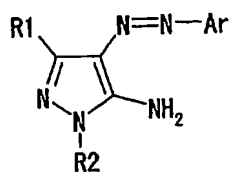
【化 21】



Dye	Ar	R
49		
50		
51		
52		
53		
54		

【0070】

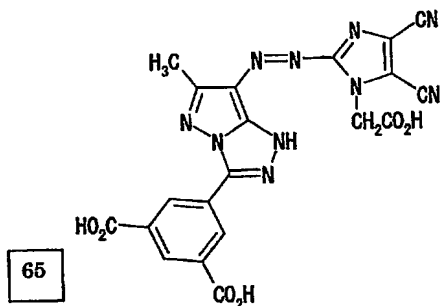
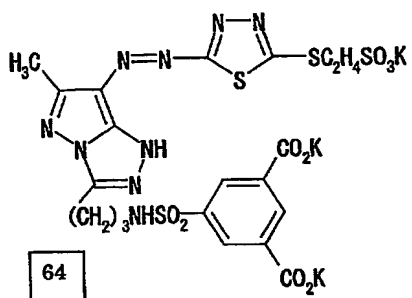
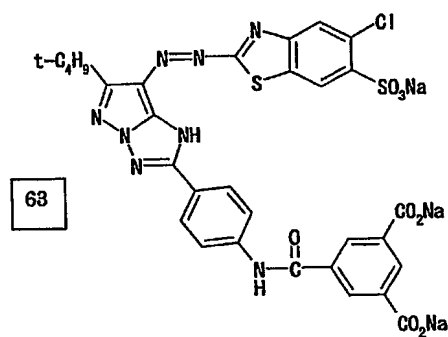
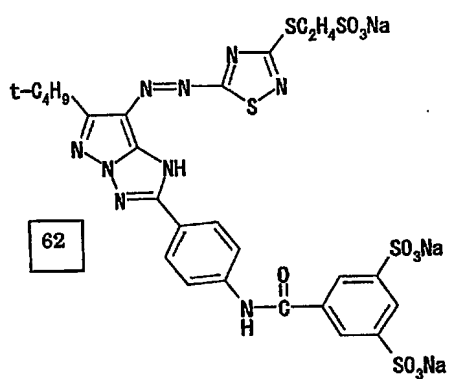
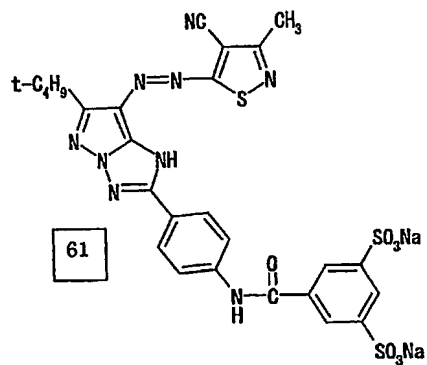
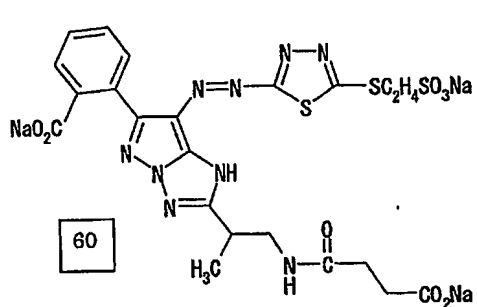
【化 22】



Dye	Ar	R1	R2
55		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
56			
57		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
58		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
59		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	

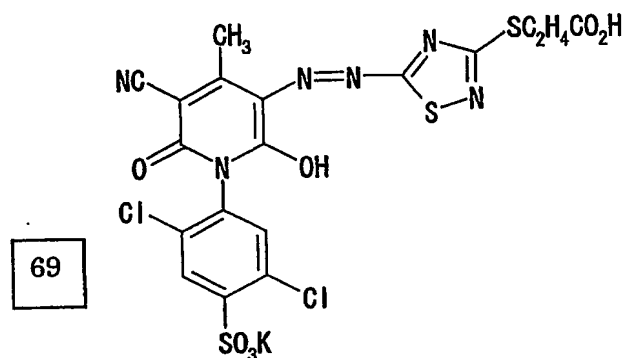
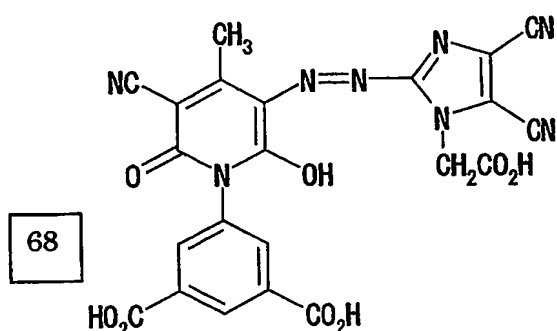
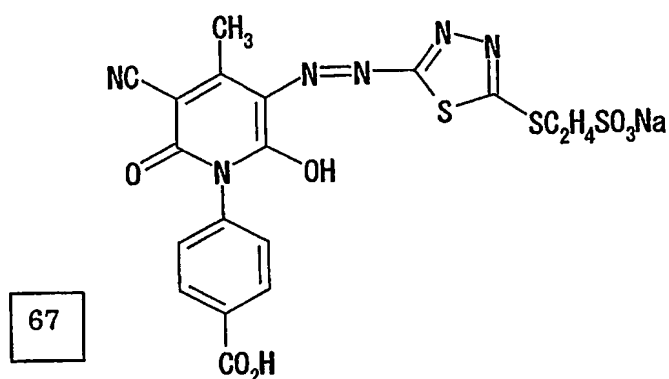
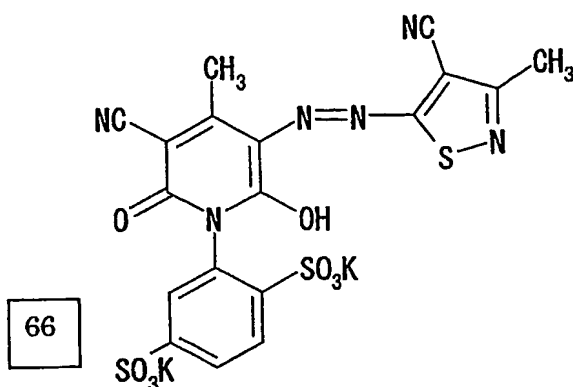
【0071】

【化 23】



【0072】

【化 24】



【0073】

インクジェット記録用インクは、前記イエロー染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

【0074】

〔シアン染料〕

本発明のインクジェット記録用インク組成物において使用する染料は、フタロシアニン染料であり、中でも一般式(2)で表されるものが好ましい。フタロシアニン染料は堅牢な染料として知られていたが、インクジェット用記録色素として使用した場合、オゾンガスに対する堅牢性に劣ることが知られている。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を1.0V (vs SCE) よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.2V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。

【0075】

酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954年 Interscience Publishers社刊) やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods” (1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法” (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0076】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いてSCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位す

ることがあるが、標準試料（例えばハイドロキノン）を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラブピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中（染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ）で直流ポーラログラフィーにより測定した値（vs SCE）を染料の酸化電位とする。

【0077】

E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい（酸化電位が貴である）ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

このような電位調節をするために、本発明においては、特に一般式（2）で表されるフタロシアニン染料を用いることが好ましい。

【0078】

以下、上記一般式（2）で表されるフタロシアニン染料について詳細に説明する。

一般式（2）において、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} は、それぞれ独立に、 $-\text{SO}-Z$ 、 $-\text{SO}_2-Z_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、スルホ基、 $-\text{CONR}_{21}\text{R}_{22}$ 、または $-\text{CO}_2\text{R}_2$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-\text{SO}-Z$ 、 $-\text{SO}_2-Z_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ および $-\text{CONR}_{21}\text{R}_{22}$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2-Z_2$ および $-\text{SO}_2\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ が好ましく、 $-\text{SO}_2-Z_2$ が最も好ましい。ここで、その置換基数を表す $a_{21} \sim a_{24}$ のいずれかが2以上の数を表す場合、 $X_{21} \sim X_{24}$ のうち、複数存在するものは同一でも異なってもよく、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} は、全て同一の置換基であってもよく、または、例えば X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} が全て $-\text{SO}_2-Z_2$ であり、かつ各 Z_2 が異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基（例えば $-\text{SO}_2-Z_2$ と $-\text{SO}_2\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ）を含んでいてもよい。

【0079】

上記 Z_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

【0080】

上記 R_{21} 、 R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なかでも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、および置換複素環基がさらに好ましい。但し、 R_{21} 、 R_{22} がいずれも水素原子であることは好ましくない。

【0081】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が

特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。なお、アルキル基の炭素原子数は置換基の炭素原子を含まず、他の基についても同様である。

【0082】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が 5 ~ 30 のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、およびスルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0083】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が 2 ~ 30 のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0084】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が 7 ~ 30 のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0085】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が 6 ~ 30 のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基としては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が正のものが挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0086】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。以下に R_{21} 、 R_{22} および Z_2 で表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダ

ジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していてもよく、置換基の例としては、後述のZ₂、R₂₁、R₂₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0087】

Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0088】

Z₂、R₂₁、R₂₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げる置換基を更に有してもよい。

炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。以上の各基の具体例：例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アリール基（例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル）、複素環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチ

ルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

【0089】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

【0090】

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

【0091】

一般式(2)中、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ の置換基数を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ のいずれかが2以上の整数であるときは、 $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ のいずれかは複数個存在することになり、それらは互いに同一でも異なってもよい。

【0092】

a_{21} と b_{21} は、 $a_{21}+b_{21}=4$ の関係を満たす。特に好ましいのは、 a_{21} が1または2を表し、 b_{21} が3または2を表す組み合わせであり、そのなかでも、 a_{21} が1を表し、 b_{21} が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0093】

a_{22} と b_{22} 、 a_{23} と b_{23} 、 a_{24} と b_{24} の各組み合わせにおいても、 a_{21} と b_{21} の組み合わせと同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0094】

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。

【0095】

また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が好ましく挙げられる。

【0096】

さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl等が挙げられる。

【0097】

なかでも、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0098】

また、一般式(2)で表されるフタロシアニン染料は、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L-M-Pc)または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0099】

この場合、Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0100】

前記一般式(2)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0101】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料のなかでも、前記一般式(5)で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に、一般式(5)で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0102】

前記一般式(5)において、 $X_{51} \sim X_{54}$ 、 $Y_{51} \sim Y_{58}$ は一般式(2)の中の $X_{21} \sim X_{24}$ 、 $Y_{21} \sim Y_{24}$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 M_1 は一般式(2)の中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0103】

一般式(5)中、 $a_{51} \sim a_{54}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数であり、好ましくは $4 \leq a_{51} + a_{52} + a_{53} + a_{54} \leq 6$ を満たし、特に好ましくは $a_{51} = a_{52} = a_{53} = a_{54} = 1$ のときである。

【0104】

X_{51} 、 X_{52} 、 X_{53} および X_{54} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、または例えば X_{51} 、 X_{52} 、 X_{53} および X_{54} が全て-SO₂-Z₂であり、かつ各Z₂は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく

、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z_2$ と $-SO_2NR_{21}R_{22}$ を含んでもよい。

【0105】

一般式 (5) で表されるフタロシアニン染料のなかでも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

$X_{51} \sim X_{54}$ としては、それぞれ独立に、 $-SO-Z_2$ 、 $-SO_2-Z_2$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ または $-CONR_{21}R_{22}$ が好ましく、特に $-SO_2-Z_2$ または $-SO_2NR_{21}R_{22}$ が好ましく、 $-SO_2-Z_2$ が最も好ましい。

【0106】

Z_2 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0107】

R_{21} 、 R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基がより好ましい。ただし R_{21} 、 R_{22} が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0108】

$Y_{51} \sim Y_{58}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、またはスルホ基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0109】

$a_{51} \sim a_{54}$ は、それぞれ独立に、1 または 2 であることが好ましく、全てが 1 であることが特に好ましい。

【0110】

M_1 は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

【0111】

前記一般式 (5) で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

【0112】

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料 1 分子中に少なくとも 2 個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも 2 個有することが特に好ましい。

【0113】

前記一般式(5)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0114】

前記一般式(5)で表されるフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σ_p 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

【0115】

ここで、ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明で用いる染料の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0116】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=1\sim4$) および Y_m ($m=1\sim4$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式(2) および(5)で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。一般式(5)中における Y_{51} 、 Y_{52} 、 Y_{53} 、 Y_{54} 、 Y_{55} 、 Y_{56} 、 Y_{57} 、 Y_{58} を各々1、4、5、8、9、12、13、16位とする。

【0117】

(1) β -位置換型: 2およびまたは3位、6およびまたは7位、10およびまたは11位、14およびまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(2) α -位置換型: 1およびまたは4位、5およびまたは8位、9およびまたは12位、13およびまたは16位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料 (3) α 、 β -位混合置換型: 1~16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0118】

本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置が異なる)フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0119】

本発明に用いられるフタロシアニン染料は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行'Phthalocyanines-Properties and Applications'(P. 1~54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせて合成することができる。

【0120】

本発明の一般式(2)で表されるフタロシアニン染料は、国際公開00/17275号、同00/08103号、同00/08101号、同98/41853号、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、得られるフタロシアニン染料としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α 、 β -位混合置換型混合物として得られる。

【0121】

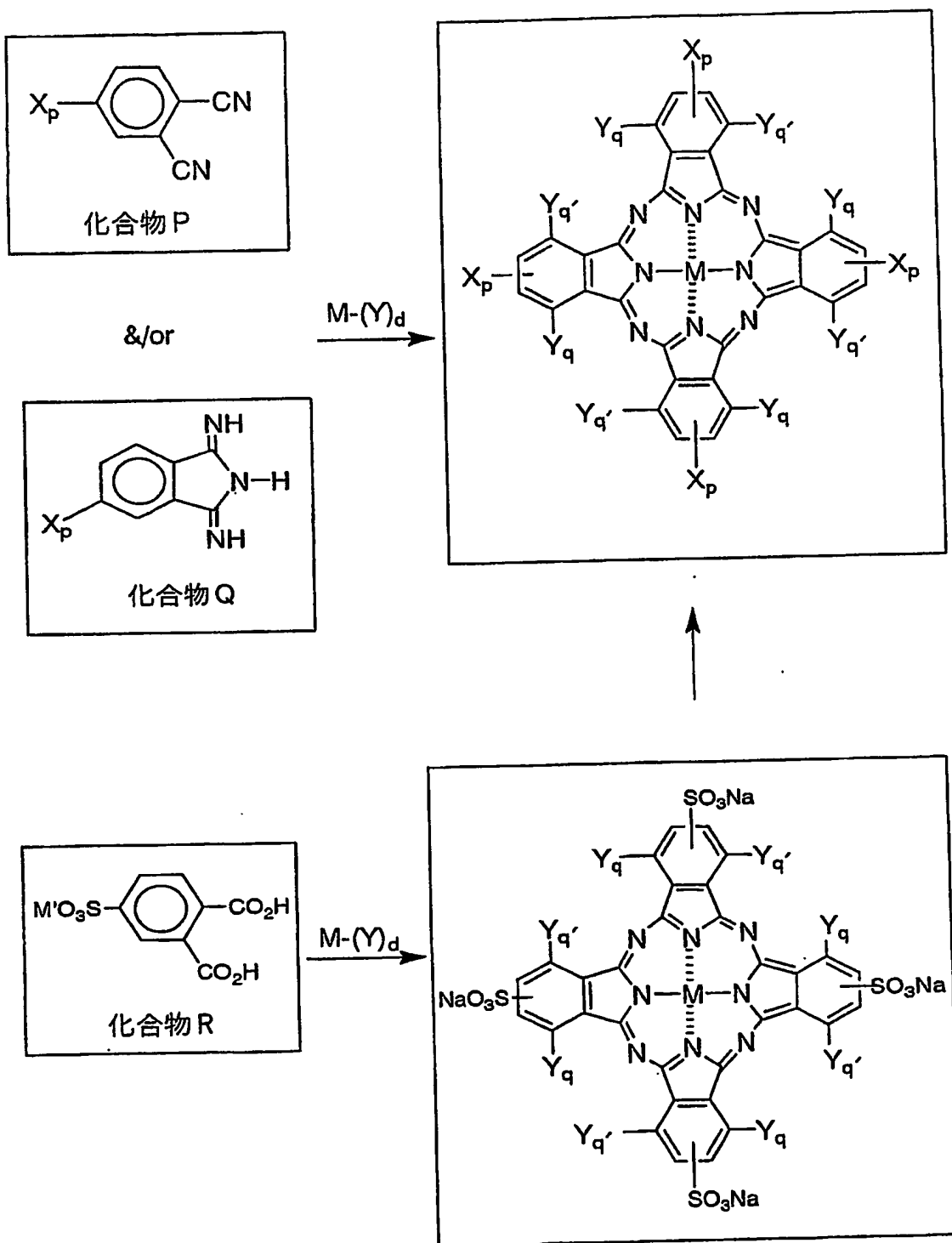
前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0122】

本発明の一般式(5)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体(化合物P)および/またはジイミノインドリン誘導体(化合物Q)を一般式(6)で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される4-スルホフタロニトリル誘導体(化合物R)と一般式(6)で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

【0123】

【化 25】



【0124】

上記各式中、 X_p は上記一般式(5)における X_{51} 、 X_{52} 、 X_{53} または X_{54} に相当する。また、 Y_q 、 $Y_{q'}$ は、それぞれ上記一般式(5)における Y_{51} 、 Y_{52} 、 Y_{53} 、 Y_{54} 、 Y_{55} 、 Y_{56} 、 Y_{57} または Y_{58} に相当する。化合物Rにおいて、 M' はカチオンを表す。

【0125】

M' が表すカチオンとしては、 Li 、 Na 、 K などのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【0126】

一般式(6): $M-(Y)_d$

【0127】

一般式(6)中、Mは前記一般式(2)のMおよび前記一般式(5)のM₁と同義であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価または2価の配位子を示し、dは1～4の整数である。

【0128】

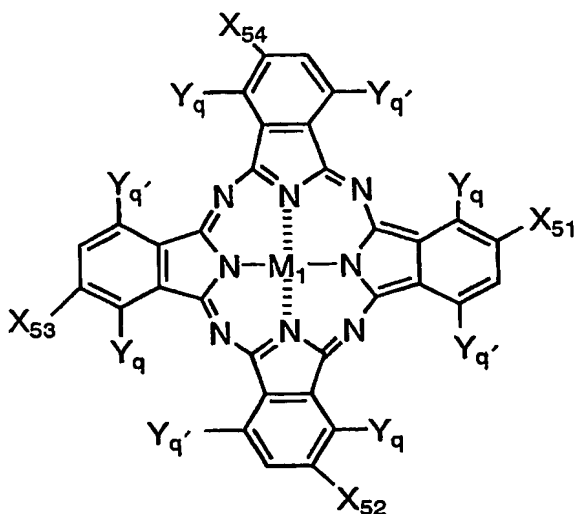
即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は、一般式(2)のフタロシアニン化合物を合成するための既に述べた方法と比較して極めて優れたものである。

【0129】

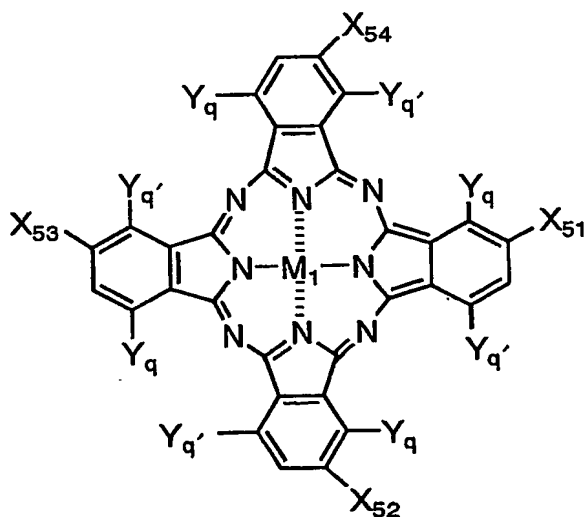
かくして得られる前記一般式(5)で表されるフタロシアニン化合物は、通常、X_pの各置換位置における異性体である下記一般式(a)-1～(a)-4で表される化合物の混合物、すなわちβ-位置換型となっている。

【0130】

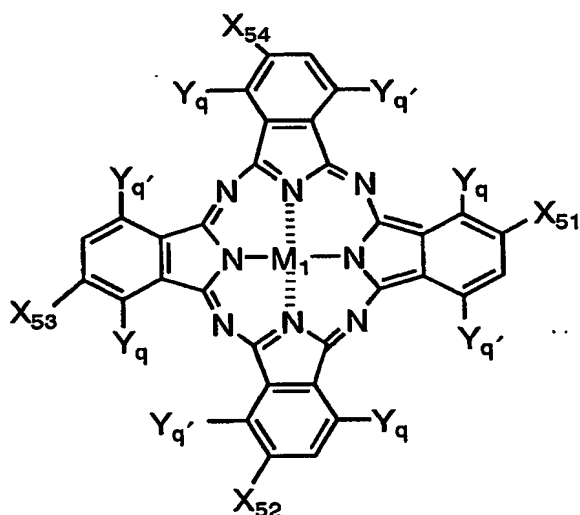
【化 26】



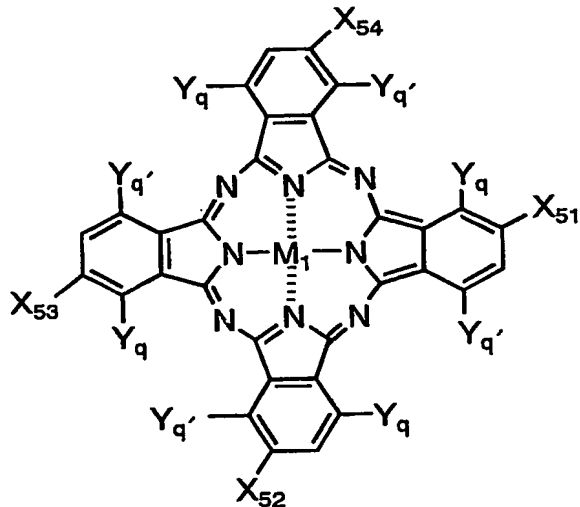
一般式 (a) - 1



一般式 (a) - 2



一般式 (a) - 3



一般式 (a) - 4

【0131】

上記合成法において、 X_p として全て同一のものを使用すれば X_{51} 、 X_{52} 、 X_{53} および X_{54} が全く同じ置換基である β -位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 X_p として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式(5)の染料のなかでも、互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できるので、特に好ましい。

【0132】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0 V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、なかでも、 α 、 β -位混合置換型よりは β -位置置換型の方が色相、光堅牢性、オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

【0133】

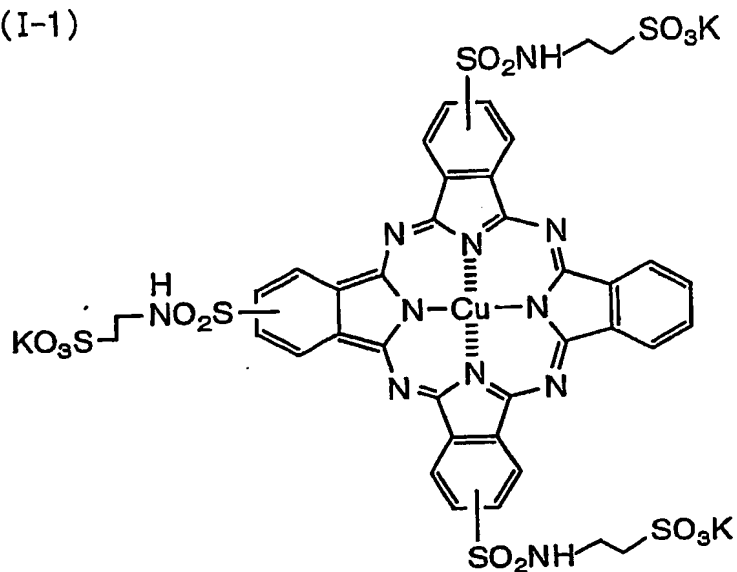
前記一般式(2)および(5)で表されるフタロシアニン染料の具体例(例示化合物I-1~I-12および101~190)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0134】

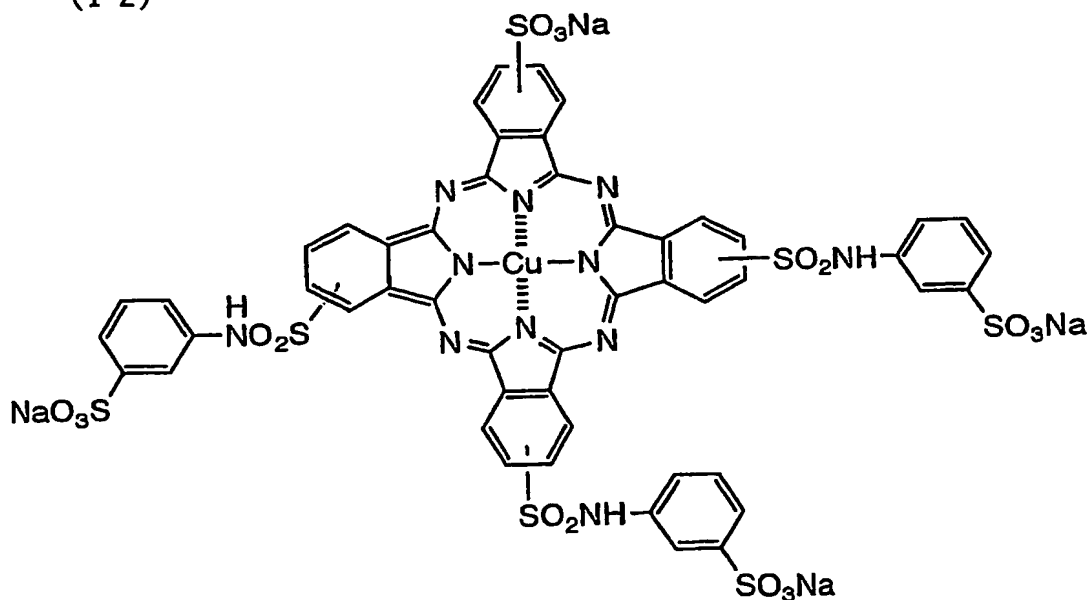
【化27】

例示化合物

(I-1)



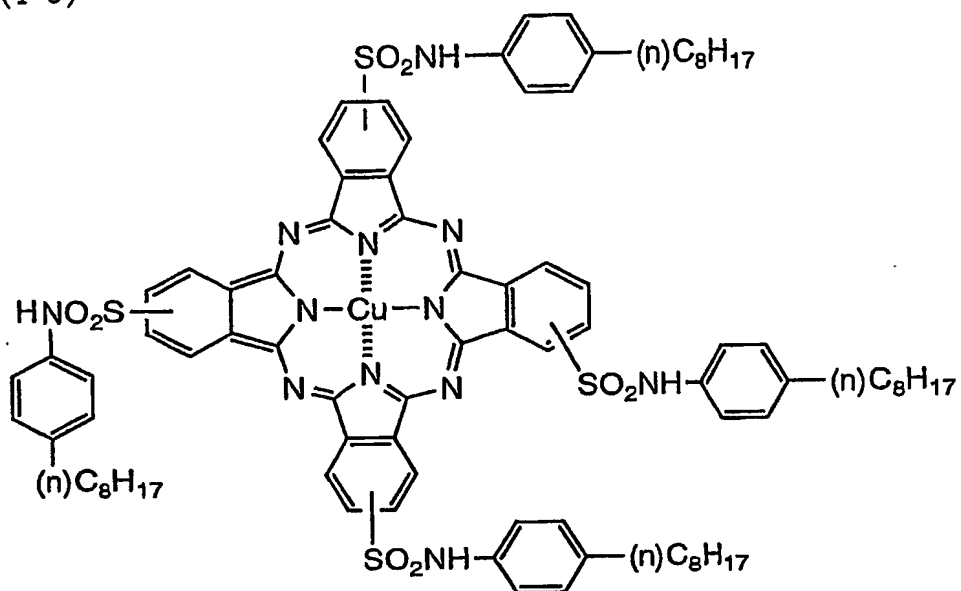
(I-2)



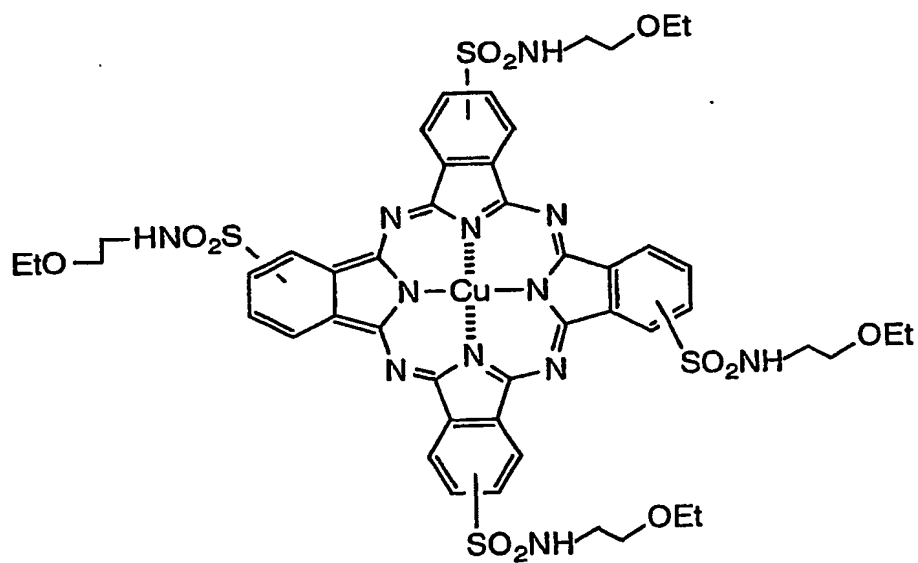
【0135】

【化28】

(I-3)



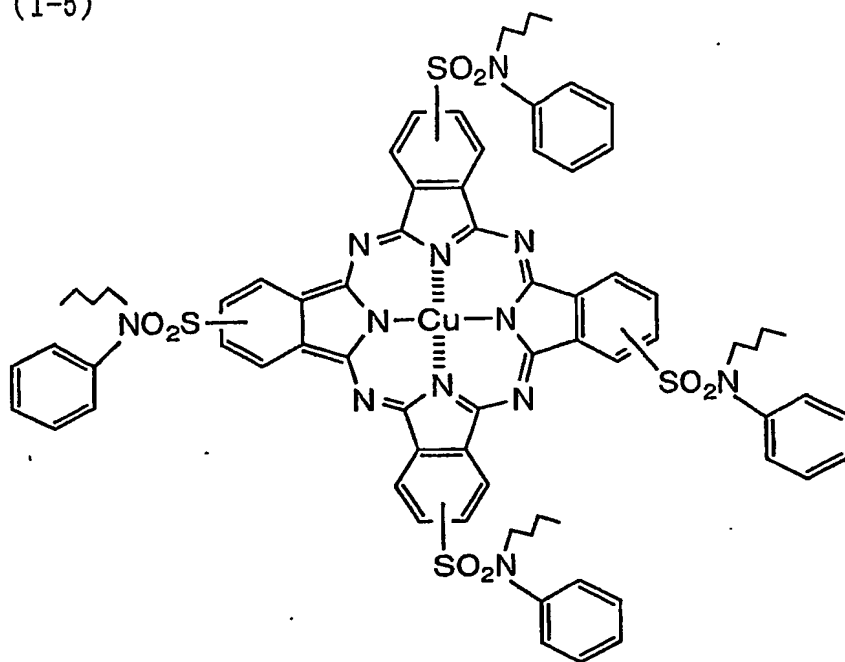
(I-4)



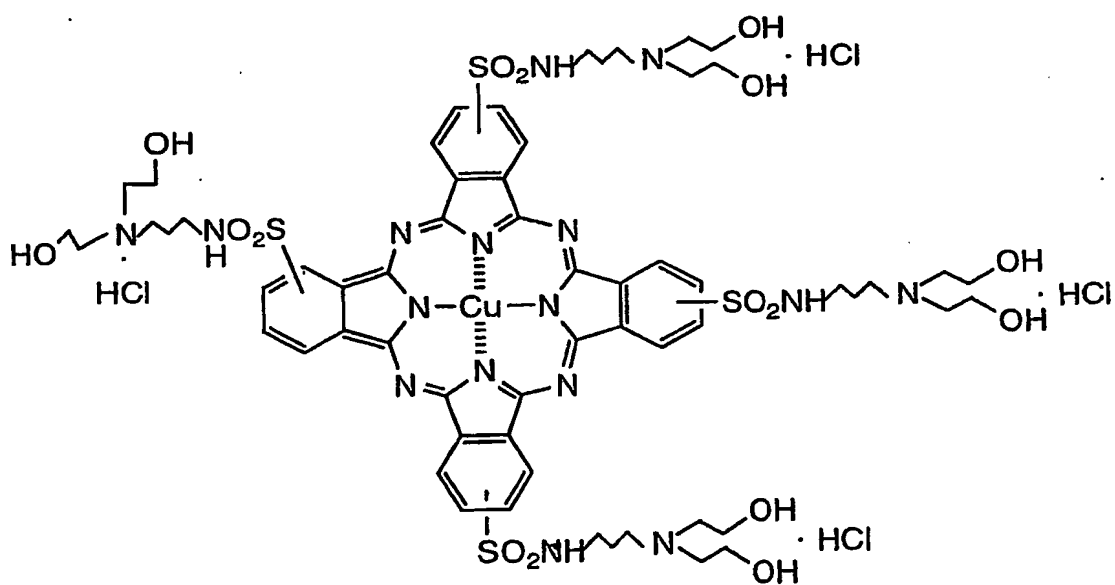
【0136】

【化 29】

(I-5)



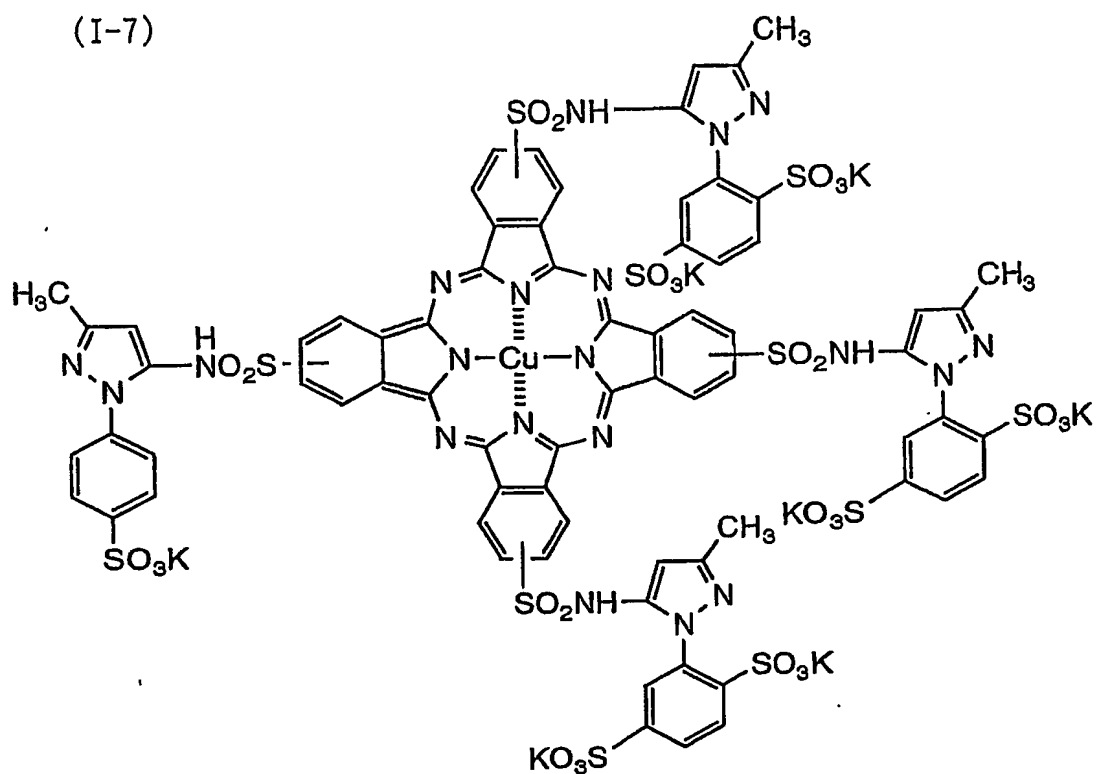
(I-6)



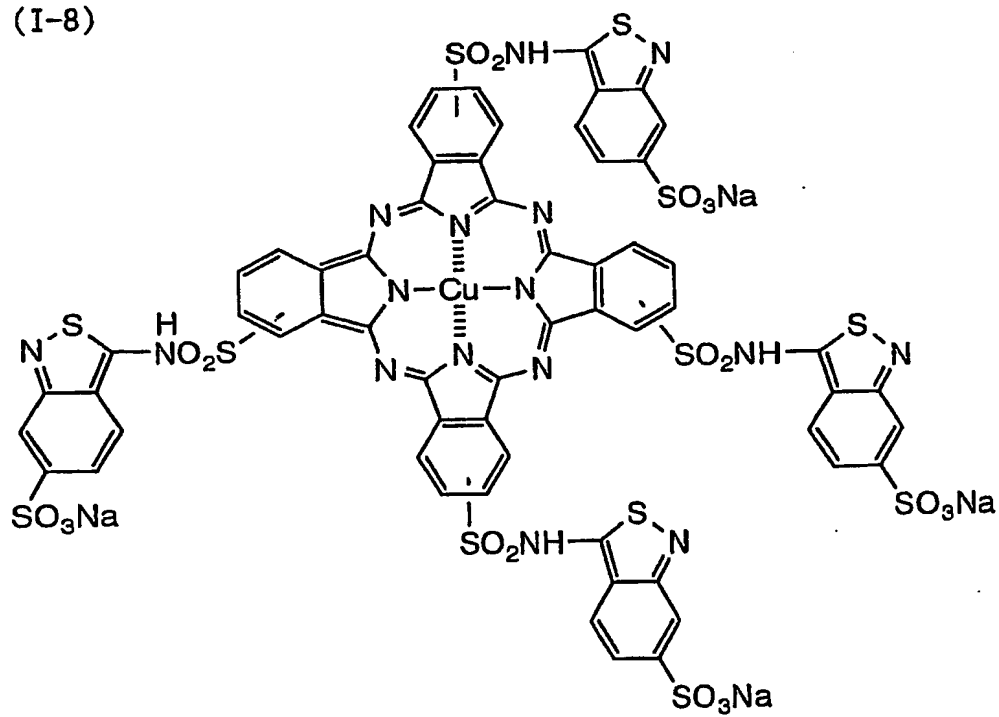
【0137】

【化 30】

(I-7)



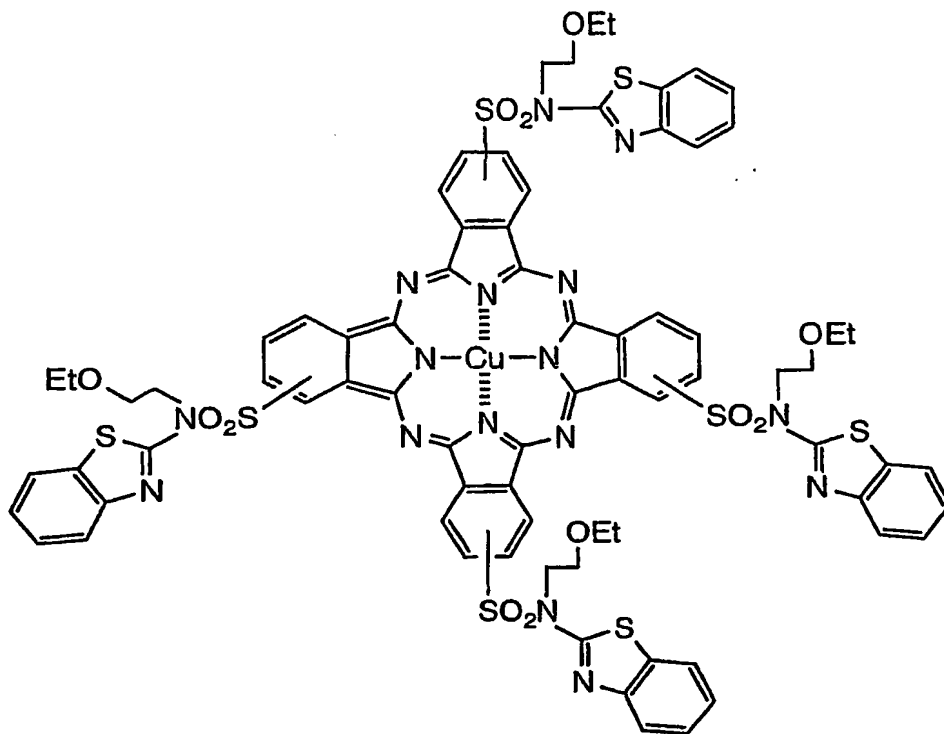
(I-8)



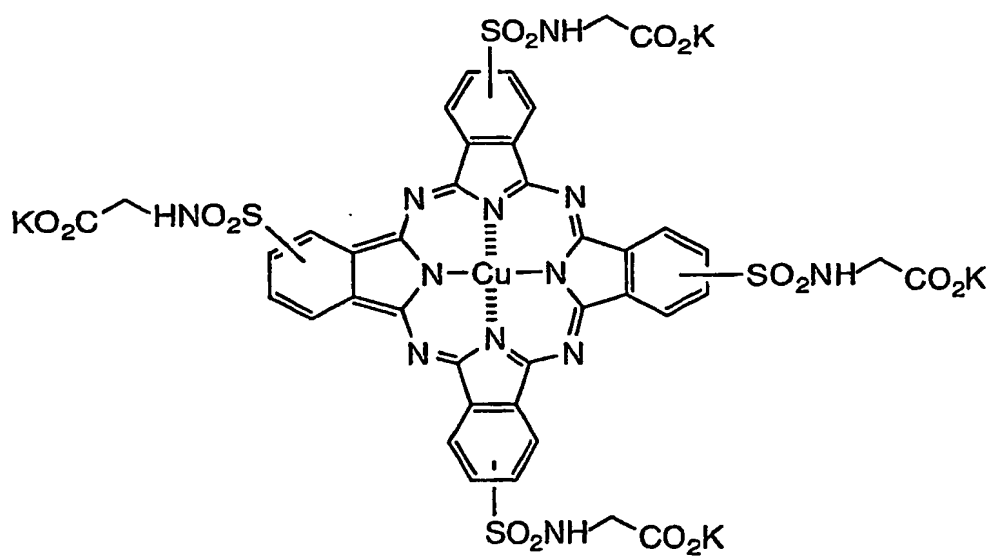
【0138】

【化 3 1】

(I-9)



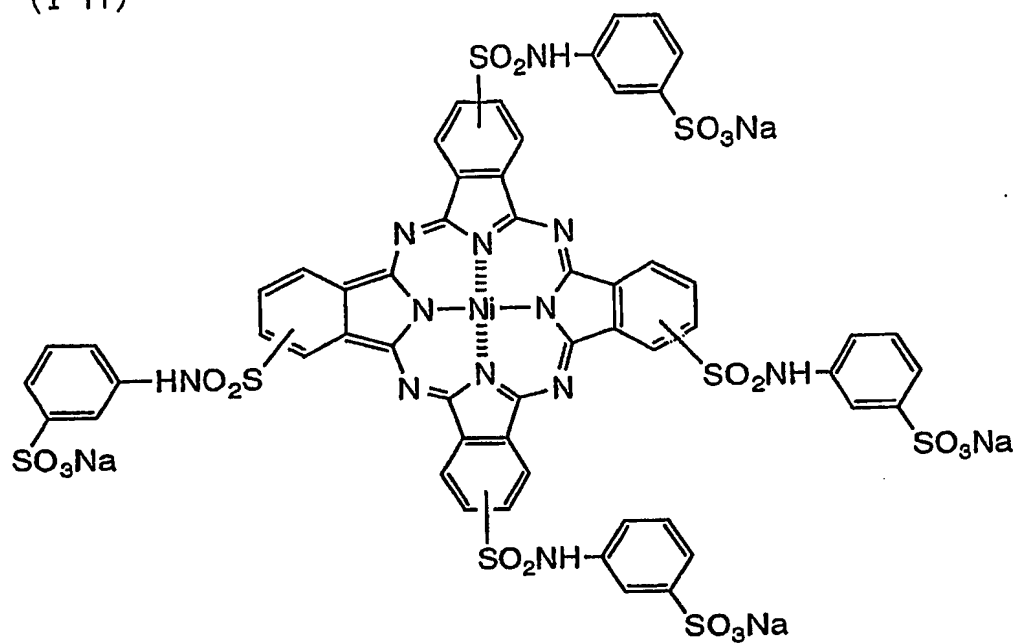
(I-10)



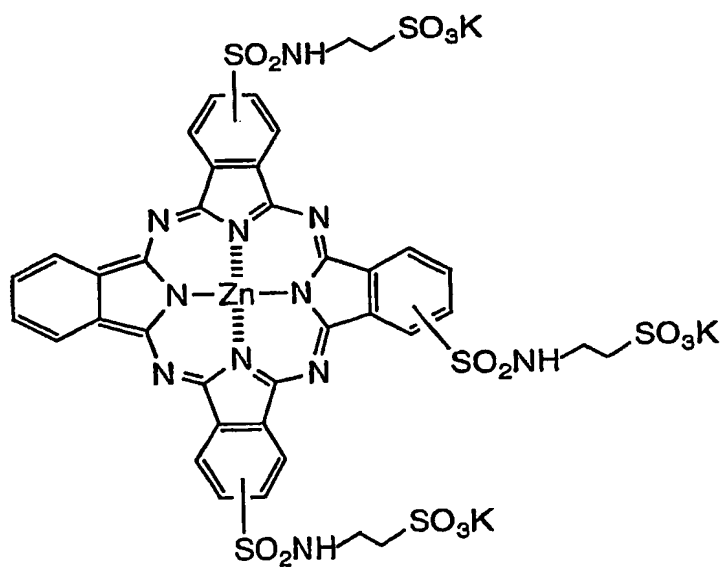
【0139】

【化 3 2】

(I-11)

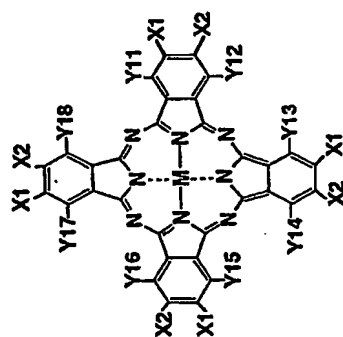


(I-12)



【0140】

【表 1】

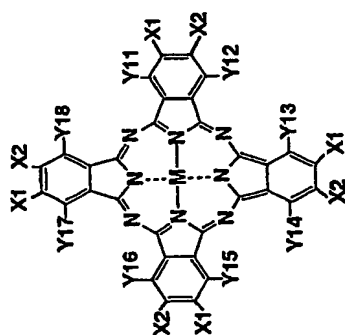


表中 (X1、X2)、(Y11、Y12)、(Y13、Y14)、(Y15、Y16)、(Y17、Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11、Y12	Y13、Y14	Y15、Y16	Y17、Y18
101	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
102	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	H	-Cl、H	H、-Cl	H、-Cl	H、-Cl
103	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
104	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
105	Ni	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COONa})-\text{CH}_2-\text{COONa}$	H	-Cl、H	H、-Cl	H、-Cl	H、-Cl
106	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	-CN	H、H	H、H	H、H	H、H
107	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COOLi})-\text{CH}_2-\text{COOLi}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
108	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
109	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
110	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2\text{K}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H

【0141】

【表 2】

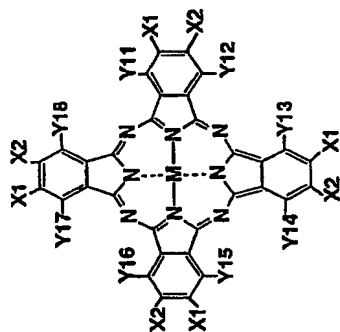


表中 (X1、X2)、(Y11、Y12)、(Y13、Y14)、(Y15、Y16)、(Y17、Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11、Y12	Y13、Y14	Y15、Y16	Y17、Y18
111	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H	-H	-H	-H
112	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H	-H	-H
113	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H	-H	-H	-H
114	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H	-H	-H
115	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	-H	-H	-H	-H	-H
116	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H	-H	-H	-H
117	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOLi})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H	-H	-H	-H

【0142】

【表 3】

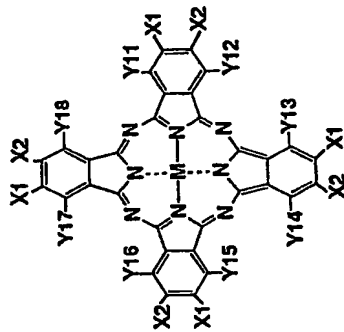


表中 (X1、X2)、(Y11、Y12)、(Y13、Y14)、(Y15、Y16)、(Y17、Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11、Y12	Y13、Y14	Y15、Y16	Y17、Y18
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	H	H	H	H	H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{COOLi})-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
123	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{t})$	H	H	H	H	H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	H	H	H	H	H

【0143】

【表 4】

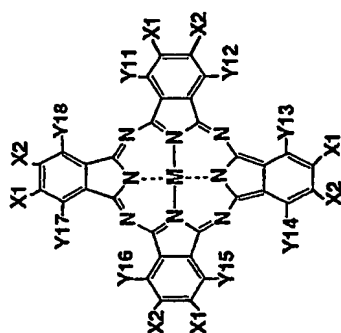


表中 (X1, X2)、(Y11, Y12)、(Y13, Y14)、(Y15, Y16)、(Y17, Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11, Y12	Y13, Y14	Y15, Y16	Y17, Y18
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-H, -Cl	-H, -Cl	-H, -Cl	-H, -Cl
130	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0144】

【表 6】

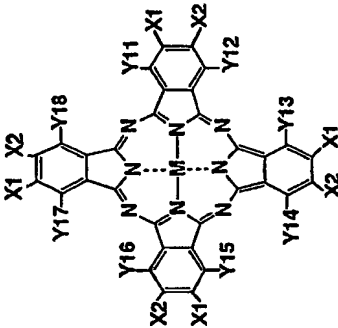


表中 (X1、X2)、(Y11、Y12)、(Y13、Y14)、(Y15、Y16)、(Y17、Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11、Y12	Y13、Y14	Y15、Y16	Y17、Y18
137	Cu		-H	-H	-H	-H	-H
138	Cu		-H	-H	-H	-H	-H
139	Cu		-Cl	-H	-H	-H	-H
140	Cu		-H	-H	-H	-H	-H

【0146】

【表 7】




表中 (X1、X2)、(Y11、Y12)、(Y13、Y14)、(Y15、Y16)、(Y17、Y18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X1	X2	Y11、Y12	Y13、Y14	Y15、Y16	Y17、Y18
141	Cu	COONa $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
142	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
143	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOK})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
144	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOLi})-\text{CH}_2-\text{COOLi}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H
145	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	H	H、H	H、H	H、H	H、H

【0147】

【表 8】


M-Pc(Xp₁)_n(Xp₂)_n 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
146	Cu	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$ CH ₃	3	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—CH}_3$ OH	1
147	Cu	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$ CH ₃	3	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—CH}_3$ OH	1
148	Cu	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$ CH ₃	3	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
149	Cu	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$ CH ₃	2	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N—(CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH)}_2$	2
150	Cu	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$ CH ₃	3	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH—CH}_2\text{OH}$ CH ₃	1
151	Cu	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$ OH 	3	$\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
152	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$ CH ₃	2.5	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1.5
153	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Na}$ CH ₃	2	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N—(CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH)}_2$	2
154	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—CH}_3$ OH	1
155	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOK}$	2	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—COOK}$ OH	2
156	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$ OH	1
157	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—COOK}$ OH	2

【0148】

【表 9】

M-Pc(Xp₁)_n(Xp₂)_m 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
158	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ OH 	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ OH 	1
159	Cu	$\text{—SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ OH 	1
160	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—NH—CH}_2\text{—COONa}$ CH ₂ —CH ₂ —COONa 	1
161	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ OH 	1
162	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ CH ₃ 	1
164	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{K}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
166	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COONa}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ OH 	1
167	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ OH 	2.5	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_2$	1.5
168	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$ CH ₃ 	2	$\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_2$	2
169	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ OH 	1
170	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOK}$	2	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOK}$ OH 	2

【0149】

【表 11】

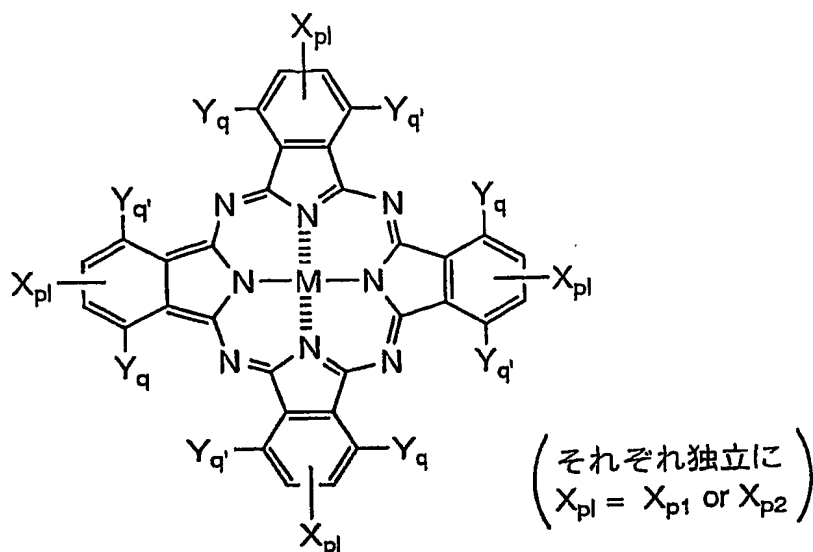
M-Pc(Xp ₁) _a (Xp ₂) _n		表中(Xp ₁)、(Xp ₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。			
化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
183	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{OH}$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
188	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
190	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

【0151】

なお、化合物No. 146～190のM-Pc (Xp₁)_m(Xp₂)_nで示されるフタロシアニン化合物の構造は下記の通りである。

【0152】

【化 33】



【0153】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従って合成することが可能である。また、一般式(5)で表されるフタロシアニン染料は、前記した合成方法の他に、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体および合成ルートについてはこれらに限定されるものでない。

【0154】

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料のインク中での含有量は、0.2~20質量%が好ましく、0.5~15質量%がより好ましい。

【0155】

〔マゼンタ染料〕

本発明で使用されるマゼンタ染料は、水性媒体中において500~580nmの分光領域に吸収極大を有し、かつ1.0V(vs SCE)よりも貴の酸化電位を有するアゾ染料であることが好ましい。

【0156】

このマゼンタ染料であるアゾ染料の好ましい染料の構造上の特徴の第1は、一般式(複素環A)-N=N-(複素環B)で表される発色団を有する染料であることである。この場合、複素環Aと複素環Bは同一の構造であってもよい。複素環A及び複素環Bは、具体的には5員環、または6員環の複素環で、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピリドン、ピラジン、ピリミジン、ピリジンから選ばれた複素環である。具体的には特願2000-15853、特願2001-15614、特開平2002-309116号公報、特願2001-195014などに記載されている。

【0157】

さらに、前記アゾ染料の好ましい構造上の特徴の第2は、アゾ基が、少なくともその一方に芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として直結させたアゾ染料であること、その具体例は特願2001-110457に記載されている。

【0158】

構造上の好ましい特徴の第3は、助色団が芳香族環アミノ基または複素環アミノ基の構造を有することであり、具体的にはアニリノ基、ヘテリルアミノ基である。

【0159】

好ましい構造上の特徴の第4は立体構造を有することである。具体的には特願2002

— 12015 に記載されている。

【0160】

アゾ染料に上記構造上の特徴を持たせることにより、染料の酸化電位を高め、オゾン耐性を向上させることができる。酸化電位を高める手段としては、アゾ染料の α 水素を除去することが挙げられる。また、酸化電位を高める観点からも、一般式 (3) のアゾ染料は好ましい染料である。アゾ染料の酸化電位を高める手段については、具体的には特願 2001-254878 に記載されている。

【0161】

上記特徴を有するアゾ染料を用いた本発明のマゼンタインクとしては、 λ_{\max} (吸収極大波長) が 500 ~ 580 nm であることが色相の点で優れており、さらに最大吸収波長の長波側と短波側の半値幅が小さい、すなわちシャープな吸収であることが好ましい。具体的には特開平 2002-309133 号公報に記載されている。また一般式 (3) のアゾ染料を用いて、 α 位にメチル基を導入することにより吸収のシャープ化を具現できる。

【0162】

また、該アゾ染料を用いたマゼンタインクのオゾンガスに対する強制褪色速度定数は、 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下が好ましく、 3.0×10^{-2} [hour⁻¹] がより好ましく、 1.5×10^{-2} [hour⁻¹] 以下が特に好ましい。

オゾンガスに対する強制褪色速度定数の測定は、当該マゼンタインクのみを反射型受像媒体に印画して得られた画像の該インクの主分光吸収領域の色であってステータス A のフィルターを通して測定した反射濃度が 0.90 ~ 1.10 の濃度の着色領域を初期濃度点として選択し、この初期濃度を開始濃度 (= 100%) とする。この画像を 5 mg/L のオゾン濃度を常時維持するオゾン褪色試験機を用いて褪色させ、その濃度が初期濃度の 80% となるまでの時間を測定し、この時間の逆数 [hour⁻¹] を求め、褪色濃度と時間関係が一次反応の速度式に従うとの仮定のもとに、褪色反応速度定数とする。

試験用の印画パッチは、JISコード 2223 の黒四角記号を印字したパッチ、マクベスチャートの階段状カラーパッチ、そのほか測定面積が得られる任意の階段濃度パッチを用いることができる。

測定用に印画される反射画像 (階段状カラーパッチ) の反射濃度は、国際規格 ISO 5-4 (反射濃度の幾何条件) を満たした濃度計によりステータス A フィルターを透した測定光で求められた濃度である。

オゾンガスに対する強制褪色速度定数測定用の試験チャンバーには、内部のオゾンガス濃度を定常的に 5 mg/L に維持可能なオゾン発生装置 (例えば乾燥空気に交流電圧を印可する高圧放電方式) が設けられ、曝気温度は 25℃ に調節される。

なお、この強制褪色速度定数は、光化学スモッグ、自動車排気、家具の塗装面や絨毯などからの有機蒸気、明室の額縁内の発生ガスなどの環境中の酸化性雰囲気による酸化の受け易さの指標であって、オゾンガスによってこれらの酸化性雰囲気を代表させた指標である。

【0163】

以下に、上記特徴を有し、本発明で用いられるアゾ染料である前記一般式 (3) で表される染料について説明する。

一般式 (3) において、A は 5 員複素環基を表す。

B₃₁ および B₃₂ は、各々、=CR₃₁—、—CR₃₂= を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が =CR₃₁— もしくは —CR₃₂= を表す。

R₃₅ および R₃₆ は、各々独立に、水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていてもよい。

【0164】

G₃、R₃₁ および R₃₂ は、各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイ

ル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子はさらに置換されていてもよい。

R₃₁とR₃₅、またはR₃₅とR₃₆が結合して5～6員環を形成してもよい。

【0165】

一般式(3)において、Aは5員複素環基を表すが、複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。中でも下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0166】

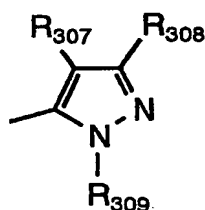
下記一般式(a)から(f)において、R₃₀₇からR₃₂₀は一般式(3)におけるG₃、R₃₁、R₃₂と同じ置換基を表す。

一般式(a)から(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。

【0167】

【化34】

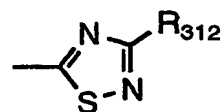
一般式(a)



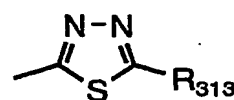
(b)



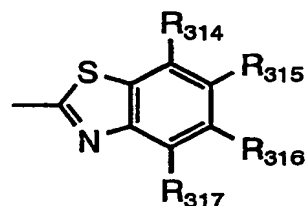
(c)



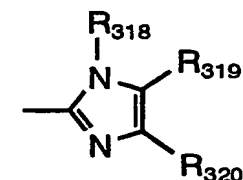
(d)



(e)



(f)



【0168】

一般式(3)において、 B_{31} および B_{32} は、各々、 $=CR_{31}-$ および $-CR_{32}=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{31}-$ もしくは $-CR_{32}=$ を表すが、各々、 $=CR_{31}-$ 、 $-CR_{32}=$ を表すものがより好ましい。

【0169】

R_{35} 、 R_{36} は好ましくは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。該各置換基の水素原子は置換されているもよい。ただし、 R_{35} および R_{36} が同時に水素原子であることはない。

【0170】

G_3 としては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アミノ基(好ましくは、アニリノ基)、アシルアミノ基が最も好ましい。該各置換基の水素原子は置換されているもよい。

【0171】

R_{31} 、 R_{32} として好ましいものは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。該各置換基の水素原子は置換されているもよい。

R_{31} と R_{35} 、または R_{35} と R_{36} が結合して5~6員環を形成してもよい。

【0172】

Aが置換基を有する場合、または R_{31} 、 R_{32} 、 R_{35} 、 R_{36} または G_3 の置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 G_3 、 R_{31} 、 R_{32} で挙げた置換基を挙げることができる。

【0173】

上記一般式(3)で表される染料が水溶性染料である場合には、A、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 G_3 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。

【0174】

ここで、一般式(3)の説明において使用される用語(置換基)について説明する。これら用語は一般式(3)及び後述の一般式(3-A)においても共通である。

【0175】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられ

【0176】

脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。「置換アルキル基」等に用いる「置換」とは、「アルキル基」等に存在する水素原子が上記 G_3 、 R_{31} 、 R_{32} で挙げた置換基等で置換されていることを示す。

【0177】

脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0178】

芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基およびm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニル基が含まれる。

【0179】

複素環基には、置換複素環基が含まれる。複素環基は、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0180】

カルバモイル基には、置換カルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0181】

アルコキシカルボニル基には、置換アルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0182】

アリールオキシカルボニル基には、置換アリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0183】

複素環オキシカルボニル基には、置換複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジロキシカルボニル基が含まれる。

【0184】

アシル基には、置換アシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0185】

アルコキシ基には、置換アルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基

、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0186】

アリールオキシ基には、置換アリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0187】

複素環オキシ基には、置換複素環オキシ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0188】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0189】

アシルオキシ基には、置換アシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0190】

カルバモイルオキシ基には、置換カルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0191】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換アルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0192】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換アリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0193】

アミノ基には、置換アミノ基が含まれる。該置換基としてはアルキル基、アリール基または複素環基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基には、置換アルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびエチルアミノ基が含まれる。

【0194】

アリールアミノ基には、置換アリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

【0195】

複素環アミノ基には、置換複素環アミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基

で記載の複素環が挙げられる。前記複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0196】

アシルアミノ基には、置換アシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0197】

ウレイド基には、置換ウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0198】

スルファモイルアミノ基には、置換スルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0199】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0200】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換アリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0201】

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換アルキルスルホニルアミノ基及び置換アリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0202】

複素環スルホニルアミノ基には、置換複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チエニルスルホニルアミノ基、3-ピリジルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0203】

アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基には、置換アルキルチオ基、置換アリールチオ基及び置換複素環チオ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基

、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0204】

アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基には、置換アルキルスルホニル基および置換アリールスルホニル基が含まれる。アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげる事ができる。

【0205】

複素環スルホニル基には、置換複素環スルホニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1~20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チエニルスルホニル基、3-ピリジルスルホニル基が含まれる。

【0206】

アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基には、置換アルキルスルフィニル基および置換アリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

【0207】

複素環スルフィニル基には、置換複素環スルフィニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1~20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジルスルフィニル基が含まれる。

【0208】

スルファモイル基には、置換スルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

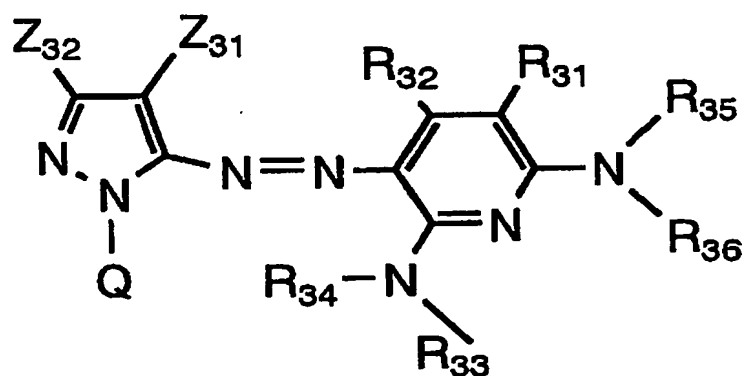
【0209】

一般式(3)の中でも、特に好ましい構造は、下記一般式(3-A)で表されるものである。

一般式(3-A) ;

【0210】

【化35】



【0211】

式中、R31、R32、R35およびR36は一般式(3)と同義である。

R33およびR34は、各々独立に、水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイ

ル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

【0212】

Z₃₁はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z₃₁は σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。

【0213】

具体的には、ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基））を例として挙げるができる。

【0214】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、n-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げるができる。

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、およびヘテロ環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンゾイミダゾリル）を挙げるができる。

【0215】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0216】

Z₃₁としては、上記のなかでも、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基、炭素数1~20のカルバモイル基及び炭素数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0217】

Z₃₂は水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。Z₃₂は好ましくは脂肪族基であり、更に好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。

【0218】

Qは水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5~8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環

、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0219】

一般式(3-A)で説明した各置換基の水素原子は置換されていてもよい。該置換基としては、一般式(3)で説明した置換基、 G_3 、 R_{31} 、 R_{32} で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0220】

前記一般式(3)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R_{35} および R_{36} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R_{35} および R_{36} が共に水素原子であることは無い。

【0221】

G_3 として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

【0222】

Aのうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

【0223】

B_{31} および B_{32} がそれぞれ $=CR_{31}-$ 、 $-CR_{32}=$ であり、 R_{31} 、 R_{32} は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0224】

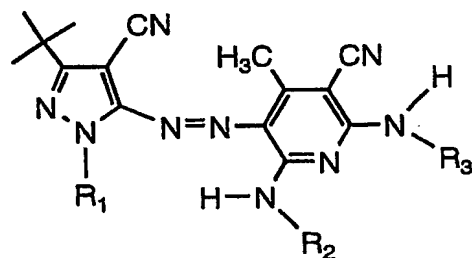
尚、前記一般式(3)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0225】

前記一般式(3)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではない。

【0226】

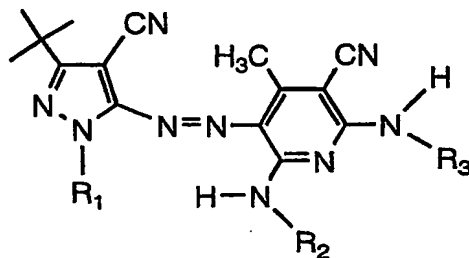
【化 3 6】



染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			

【0 2 2 7】

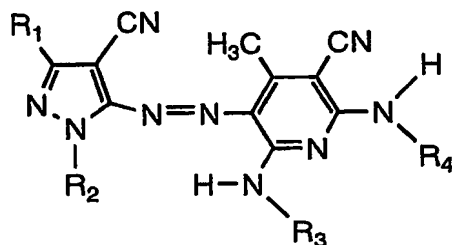
【化 37】



染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

【0228】

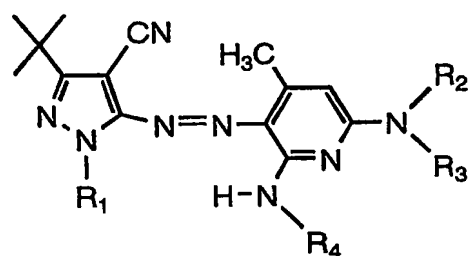
【化 38】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				

【0229】

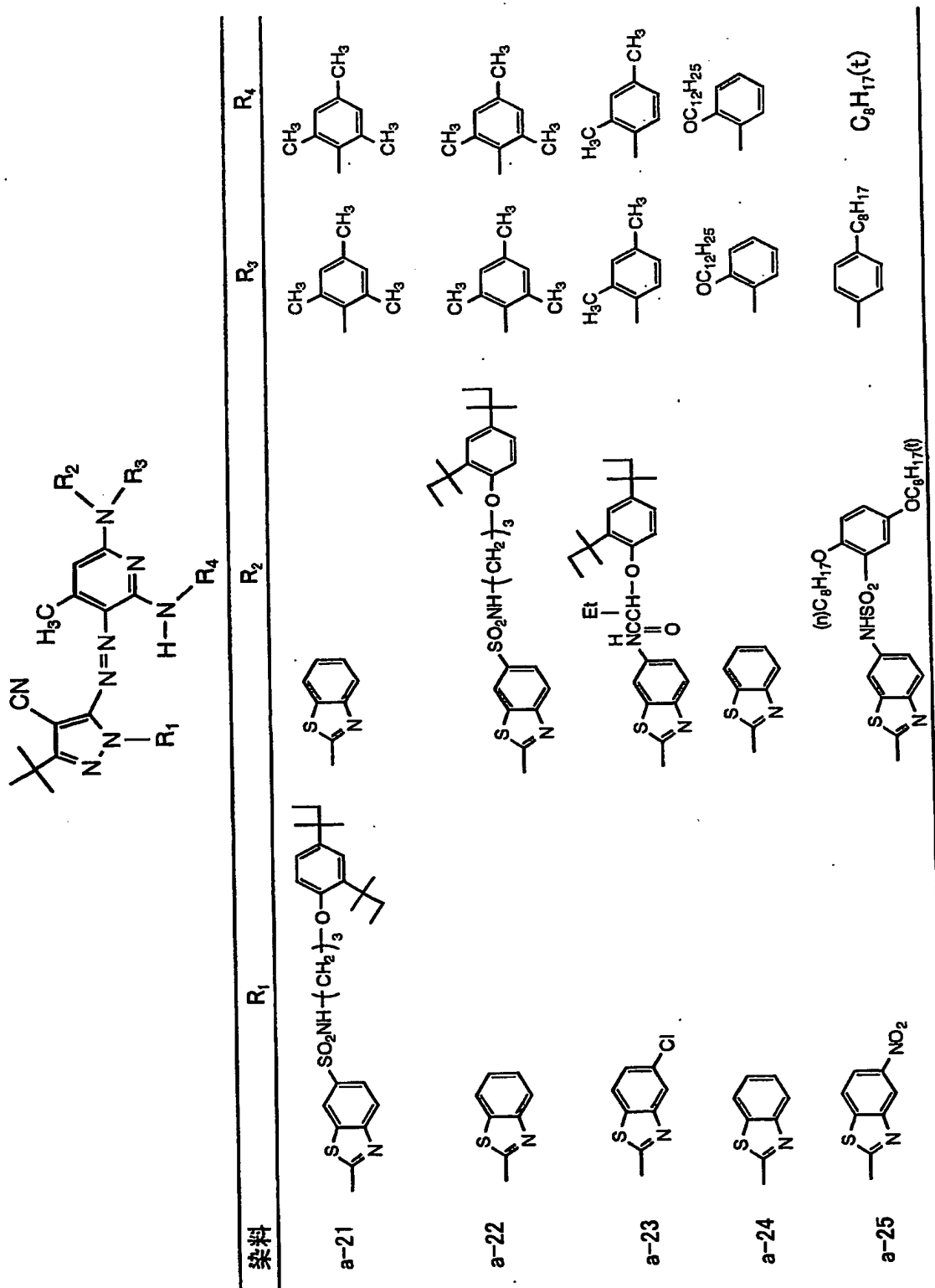
【化 39】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-16				
a-17		-SO ₂ CH ₃		
a-18		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-19				
a-20		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)

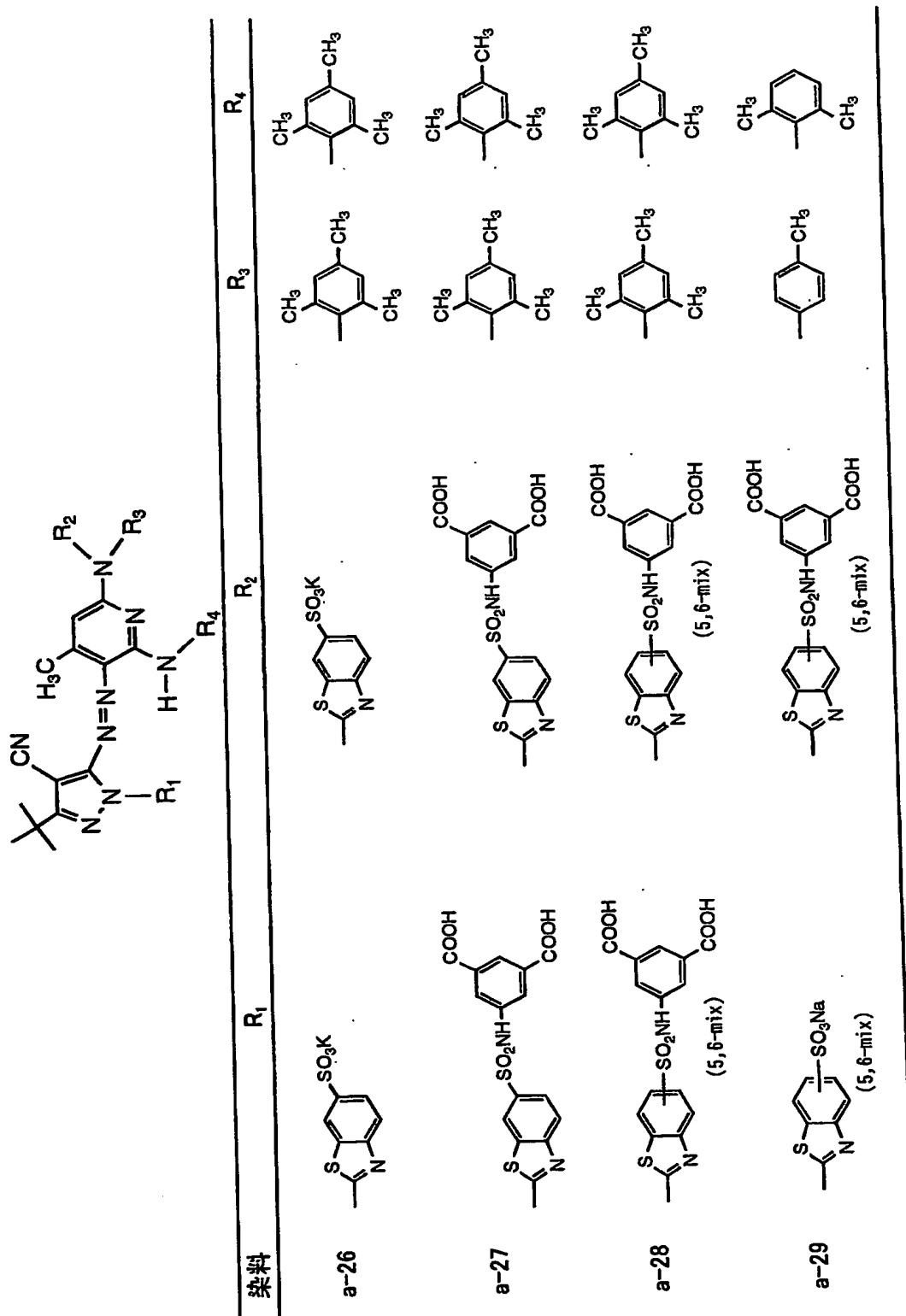
【0230】

【化 4 0】



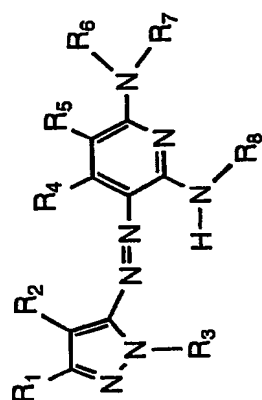
【0 2 3 1】

【化 4 1】



【 0 2 3 2 】

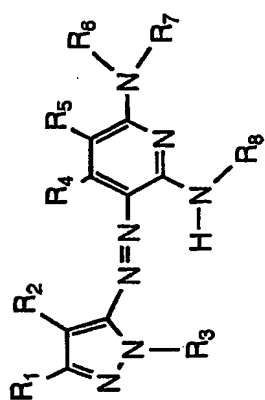
【化 4 2】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-30		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-31		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (t)	COCH ₃
a-32		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
a-33		CN		H	H			SO ₂ CH ₃

【0 2 3 3】

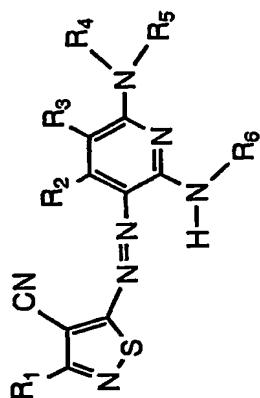
【化 4 3】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-34		Br		H	CONH ₂			
a-35		CN		CH ₃	H			
a-36		CN		CH ₃	CN	H		

【0 2 3 4】

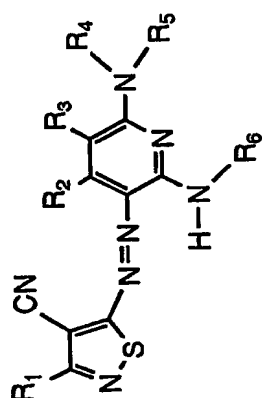
【化44】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		

【0235】

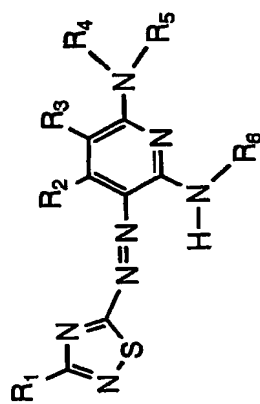
【化45】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	CH ₃	CH ₃	H			
b-7	CH ₃	CH ₃	H			
b-8	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		

【0236】

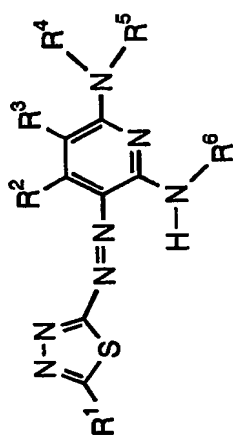
【化46】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3		CH ₃	H			
c-4	-CH ₃	CH ₃	H			
c-5		H	H			C ₈ H ₁₇ (t)

【0237】

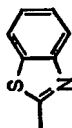
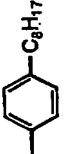
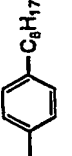
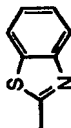
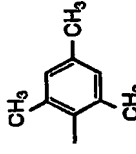
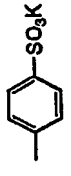
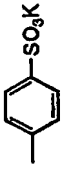
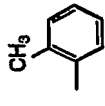
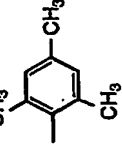
【化 4 7】

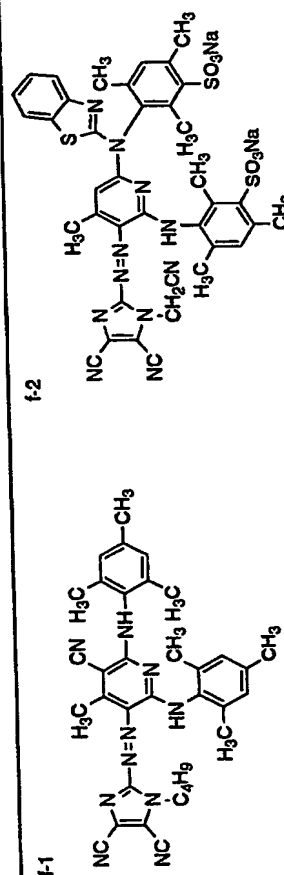
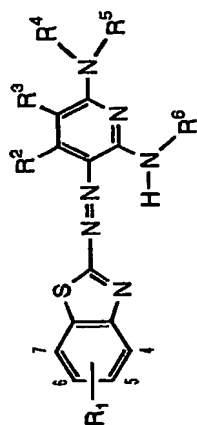


染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			

【0238】

【化48】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	H	H			
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-CH ₃	H	CN	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		



【0239】

一般式(3)で表されるアゾ染料のインク中での含有量は、0.2~20質量%が好ましく、0.5~15質量%がより好ましい。また、その20℃における水への溶解度(又は安定状態での分散度)は、5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上である。

【0240】

[ブラック染料]

本発明で使用するブラックインクには、波長λ_{max}が500nmから700nmにあり

、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅 ($W_{\lambda, 1/2}$) が 100 nm 以上 (好ましくは 120 nm 以上 500 nm 以下、さらに好ましくは 120 nm 以上 350 nm 以下) である染料 (L) を使用する。

【0241】

この染料 (L) 単独で、画像品質の高い「(しまりのよい) 黒」＝観察光源によらず、かつ B、G、R のいずれかの色調が強調されにくい黒を実現できる場合は、この染料を単独でブラックインク用染料として使用することも可能であるが、通常はこの染料の吸収が低い領域をカバーする染料と併用するのが一般的である。通常はイエロー領域に主吸収 (λ_{\max} が 350 から 500 nm) を有する染料 (S) と併用するのが好ましい。また、さらに他の染料と併用してブラックインクを作製することも可能である。

【0242】

本発明においては、該染料を単独もしくは混合して水性媒体中に溶解または分散することによりブラックインクを作製するが、インクジェット記録用ブラックインクとして好ましい性能、すなわち、1) 耐候性に優れること、および/または、2) 褪色後も黒のバランスが崩れないことを満足するために、下記の条件を満たすようなインクを作製するのが好ましい。

【0243】

まず、該ブラックインクを用いて JIS コード 2223 の黒四角番号を 48 ポイントで印字し、これをステータス A フィルター (ビジュアルフィルター) により測定した反射濃度 (D_{vis}) を初期濃度として規定する。ステータス A フィルターを搭載した反射濃度測定機としては、たとえば X-Rite 濃度測定機などを挙げることができる。ここで「黒」を濃度測定する場合、標準的な観察反射濃度として D_{vis} による測定値を使用する。この印刷物を、5 ppm のオゾン発生を常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度 (D_{vis}) が初期反射濃度値の 80% となるまでの時間 (t) から強制褪色速度定数 (k_{vis}) を「 $0.8 = \exp(-k_{vis} \cdot t)$ 」なる関係式から求める。

ブラックインクでは、該速度定数 (k_{vis}) が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下が好ましく、 3.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下がより好ましく、 1.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下が特に好ましい。(条件 1)

【0244】

また、該ブラックインクを用いて JIS コード 2223 の黒四角記号を 48 ポイントで印字し、これをステータス A フィルターにより測定した濃度測定値で、 D_{vis} ではない C (シアン)、M (マゼンタ)、Y (イエロー) 3 色の反射濃度 (D_R , D_G , D_B) も初期濃度として規定する。ここで、(D_R , D_G , D_B) は、(レッドフィルターのよる C 反射濃度、グリーンフィルターのよる M 反射濃度、ブルーフィルターのよる Y 反射濃度) を示す。この印刷物を上記の方法に従って 5 ppm のオゾン発生を常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度 (D_R , D_G , D_B) が初期濃度値の 80% となるまでの時間からも同様に強制褪色速度定数 (k_R , k_G , k_B) を定める。該 3 つの速度定数を求めて、その最大値と最小値の比 (R) を求めた場合 (たとえば k_R が最大値で、 k_G が最小値の場合、 $R = k_R / k_G$ である)、該比 (R) が 1.2 以下が好ましく、1.1 以下がより好ましく、1.05 以下が特に好ましい。(条件 2)

【0245】

なお、上記で使用した「JIS コード 2223 の黒四角記号を 48 ポイントで印字した印字物」は、濃度測定に十分な大きさを与えるため、測定機のアパーチャーを十分にカバーする大きさに画像を印字したものである。

【0246】

また、ブラックインクに使用する少なくとも 1 つの染料の酸化電位は、前述の通り、1.0 V (vs SCE) よりも貴、好ましくは 1.1 V (vs SCE) よりも貴、さらに好ましくは 1.2 V (vs SCE) よりも貴、最も好ましくは 1.25 V (vs SCE) よりも貴であり、その染料の少なくとも 1 つは λ_{\max} が 500 nm 以上であることが好ましい。(条件 3)

【0247】

さらに、ブラックインクとしては、前記一般式(4)に記載のアゾ染料を使用して作製する。一般式(4)に記載のアゾ染料としては、まず λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料(L)に該当するものを挙げることができる。これの他に、 λ_{\max} が350nmから500nmにある染料(S)も同様に一般式(4)の染料に該当するものとして挙げることができる。好ましくは染料(L)の少なくとも1つが一般式(4)の染料であるが、特に好ましくは染料(L)、(S)のいずれにおいても少なくとも1つが一般式(4)の染料であり、中でもインク中全染料の90質量%が一般式(4)の染料であることが好ましい。(条件4)

【0248】

本発明におけるブラックインクは、上記条件1~4のいずれか少なくとも1つを満たすブラックインクである。

【0249】

以下に、一般式(4)で表される染料について説明する。

一般式(4)中、 A_{41} 、 B_{41} および C_{41} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す(A_{41} および C_{41} は一価の基であり、 B_{41} は二価の基である)。

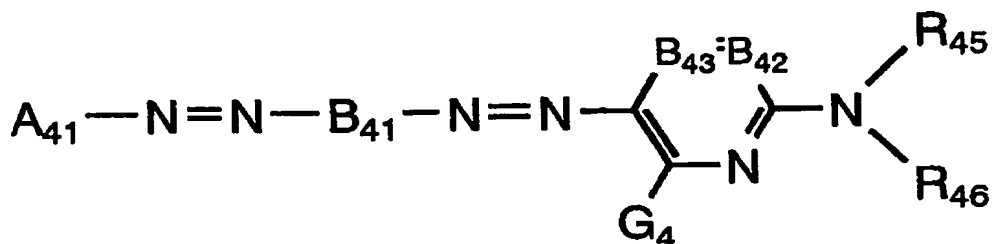
m は1または2であり、 n は0以上の整数であり、好ましくは $m=n=1$ である。

一般式(4)で表されるアゾ染料は、特に下記一般式(4-A)で表される染料であることが好ましい。

一般式(4-A)；

【0250】

【化49】



【0251】

上記一般式(4-A)中、 A_{41} 、 B_{41} は一般式(4)におけると同義である。 B_{42} および B_{43} は、各々 $=CR_{41}-$ および $-CR_{42}=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{41}-$ もしくは $-CR_{42}=$ を表す。

【0252】

G_4 、 R_{41} および R_{42} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、複素環チオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0253】

R₄₅、R₄₆は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、R₄₅、R₄₆が同時に水素原子であることはない。

また、R₄₁とR₄₅、あるいはR₄₅とR₄₆が結合して5乃至6員環を形成してもよい。

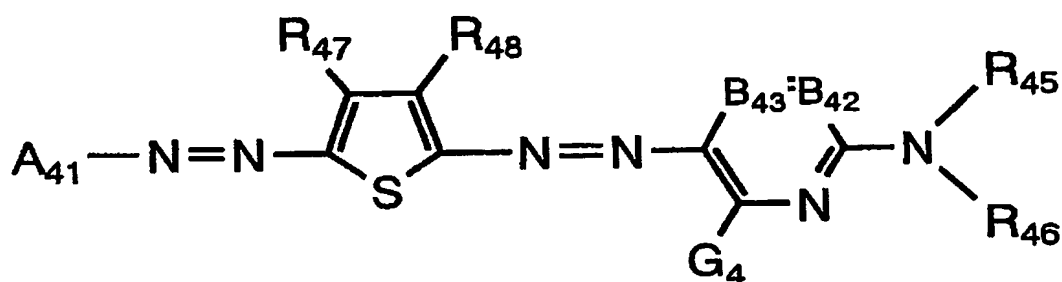
【0254】

一般式(4-A)で表されるアゾ染料は、さらに下記一般式(4-B)で表される染料であることが好ましい。

一般式(4-B)；

【0255】

【化50】



【0256】

上記一般式(4-B)中、R₄₇およびR₄₈は、一般式(4-A)のR₄₁と同義である。

【0257】

ここで、一般式(4)、一般式(4-A)および一般式(4-B)の説明において使用される用語(置換基)について説明する。これらの用語は後述する一般式(4-C)、一般式(4-D)の説明にも共通するものである。

【0258】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0259】

脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1~20であることが好ましく、1~16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、プロチル、イソプロピル、tert-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホプロチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0260】

1価の芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。1価の芳香族基の炭素原子数は6~20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。1価の芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。2価の芳香族基は、これらの1価の芳香族基を2価にしたものであり、その例にはとしてフェニレン、p-トリレン、p-メトキシフェニレン、o-クロロフェニレンおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニレン、ナフチレンなどが含まれる。

【0261】

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましく、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。上記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。1価及び2価の複素環基に用いられる複素環の例には、ピリジン、チオフェン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、及びフラン環が含まれる。

【0262】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0263】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0264】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0265】

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。上記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。上記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0266】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0267】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。上記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0268】

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。上記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ま

しい。上記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0269】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1~20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0270】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1~20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0271】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0272】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2~20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0273】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7~20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0274】

アミノ基には、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれる。アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1~20のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6~20のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基および無置換の複素環アミノ基が含まれる。複素環アミノ基としては、炭素数2~20個の複素環アミノ基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0275】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。アシルアミノ基としては、炭素原子数が2~20のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0276】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウ

レイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0277】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0278】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0279】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0280】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。これらスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0281】

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフエンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0282】

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニル基の例には、2-チオフエンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0283】

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0284】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0285】

アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールス

ルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

【0286】

アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0287】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0288】

次に、一般式（4）、（4-A）および（4-B）について更に説明する。

以下の説明において、基、置換基は、既に説明したことが適用される。

一般式（4）において、 A_{41} 、 B_{41} 、 C_{41} は、それぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基（ A_{41} 、 C_{41} は1価の芳香族基、例えばアリール基； B_{41} は2価の芳香族基、例えばアリーレン基）または置換されていてもよい複素環基（ A_{41} 、 C_{41} は1価の複素環基； B_{41} は2価の複素環基）を表す。芳香族環の例としてはベンゼン環やナフタレン環をあげることができ、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

置換基としてはアリールアゾ基または複素環アゾ基であってもよい。

A_{41} 、 B_{41} 、 C_{41} の少なくとも1つが複素環基であるのが好ましく、 A_{41} 、 B_{41} 、 C_{41} の少なくとも2つが複素環基であるのがより好ましい。また、 A_{41} 、 B_{41} 、 C_{41} の全てが複素環基であってもよい。

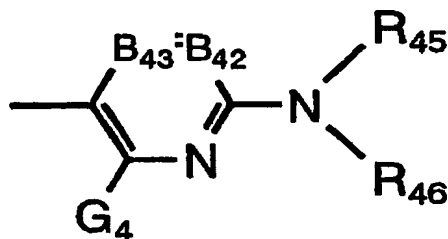
【0289】

C_{41} の好ましい複素環基として、下記一般式（4-C）で表される芳香族含窒素6員複素環基があげられる。 C_{41} が、下記一般式（4-C）で表される芳香族含窒素6員複素環基である場合は、一般式（4）は一般式（4-A）に相当する。

一般式（4-C）；

【0290】

【化51】



【0291】

一般式（4-C）において、 B_{42} および B_{43} は、各々、 $=CR_{41}-$ および $-CR_{42}=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{41}-$ もしくは $-CR_{42}=$ を表す。各々、 $=CR_{41}-$ 、 $-CR_{42}=$ を表すものがより好ましい。

R_{45} 、 R_{46} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 R_{45} 、 R_{46} で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、

アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。但し、R₄₅、R₄₆が同時に水素原子であることはない。

【0292】

G₄、R₄₁、R₄₂は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0293】

G₄で表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0294】

R₄₁、R₄₂で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。

R₄₁とR₄₅、あるいはR₄₅とR₄₆が結合して5乃至6員環を形成してもよい。A₄₁、R₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆、G₄で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G₄、R₄₁、R₄₂で挙げた置換基を挙げることができる。また、A₄₁、R₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆、G₄上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。

【0295】

置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよい。塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が挙げられ、なかでもリチウムイオンが好ましい。

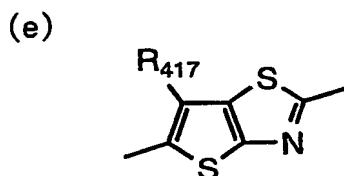
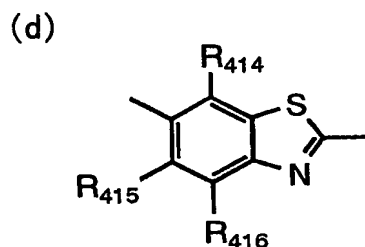
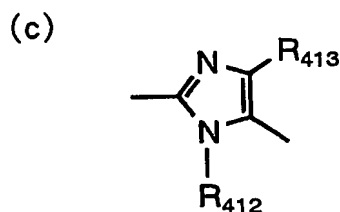
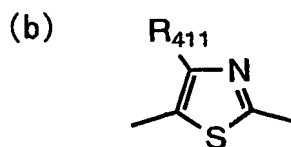
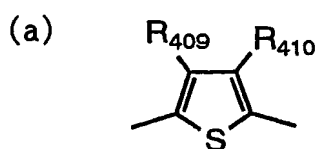
【0296】

B₄₁が環構造であるときの好ましい複素環としてはチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。中でも下記(h)から(1)で表されるチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環が好まし

い。なお、 B_{41} が(h)で表されるチオフェン環であり、 C_{41} が前記一般式(4-C)で表される構造であるときは、一般式(4)は一般式(4-B)に相当することになる。

【0297】

【化52】



【0298】

上記式(h)から(1)において、 R_{409} から R_{417} は、一般式(4-A)における G_4 、 R_{41} 、 R_{42} と同義の置換基を表す。

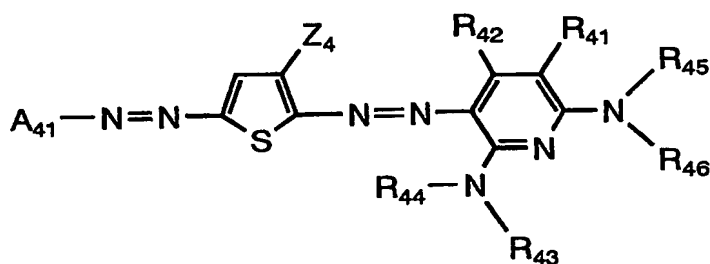
【0299】

一般式(4-B)で表される染料のうち、特に好ましい構造は、下記一般式(4-D)で表されるものである。

一般式(4-D)；

【0300】

【化53】



【0301】

式中、 Z_4 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。 Z_4 は、 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。

【0302】

具体的には、ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニ

ル基(例えばベンゼンスルホニル基)を例として挙げるができる。

【0303】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げるができる。

【0304】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、およびヘテロ環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げるができる。

【0305】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0306】

Z₄としては、なかでも、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基、炭素数1~20のカルバモイル基及び炭素数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0307】

一般式(4-D)中のR₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆は、一般式(4-A)と同義である。R₄₃、R₄₄は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

【0308】

一般式(4-D)で説明した各基は更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(4-A)で説明した置換基、G₄、R₄₁、R₄₂で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0309】

前記一般式(4-B)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、R₄₅およびR₄₆として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、R₄₅およびR₄₆が共に水素原子であることは無い。

G₄として、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

A₄₁のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジア

ゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

B₄₂およびB₄₃が、それぞれ=C R₄₁—、—C R₄₂=であり、R₄₁、R₄₂は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0310】

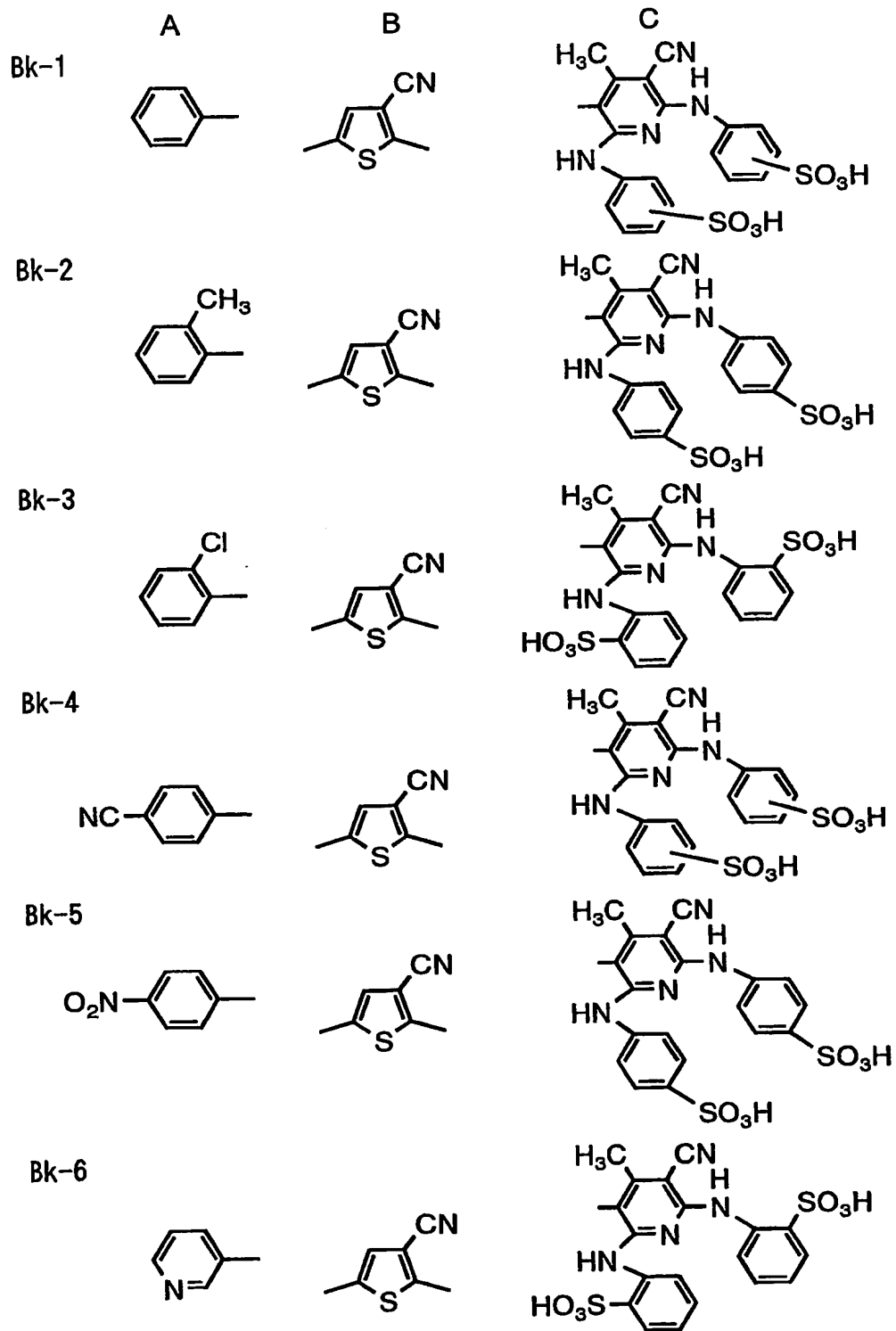
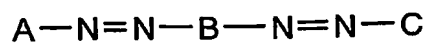
尚、前記アゾ染料の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0311】

前記一般式(4)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではなく、また下記の具体例中でカルボキシ基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれ、なかでもリチウムイオンが好ましい。

【0312】

【化 5 4】



【0313】

【化 5 5】

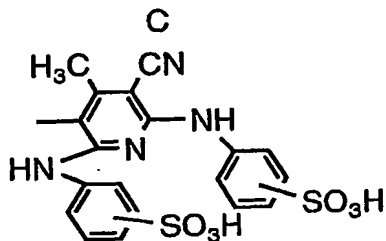
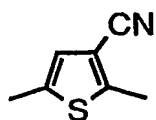
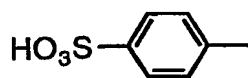


A

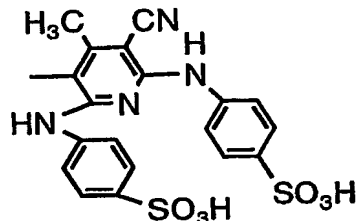
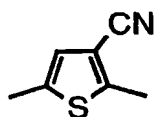
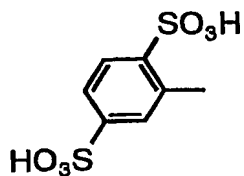
B

C

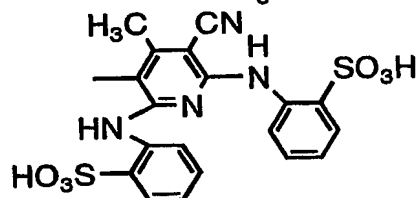
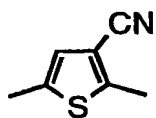
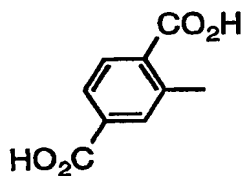
Bk-7



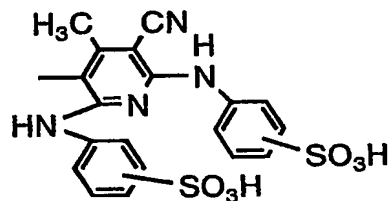
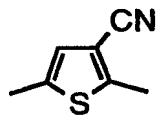
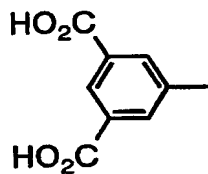
Bk-8



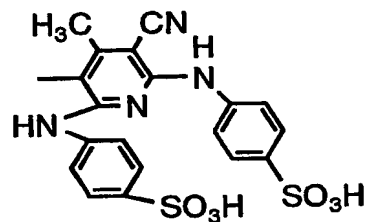
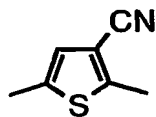
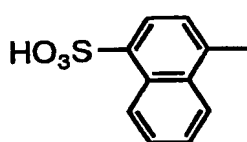
Bk-9



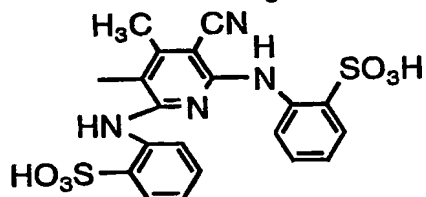
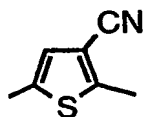
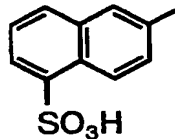
Bk-10



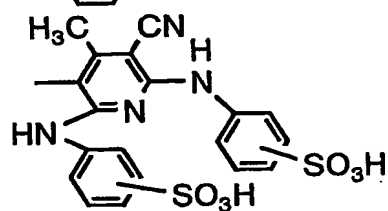
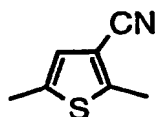
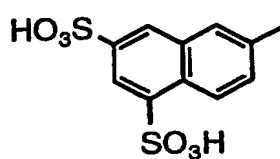
Bk-11



Bk-12

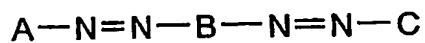


Bk-13



【0314】

【化 56】

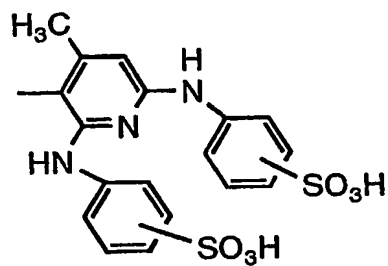
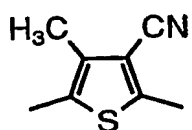
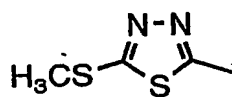


A

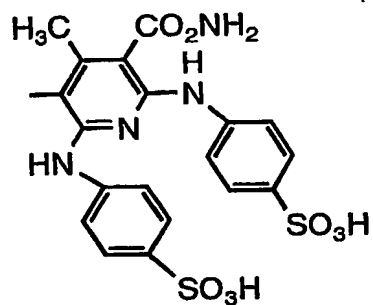
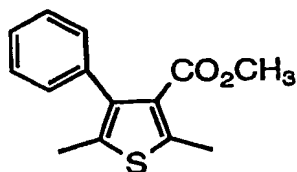
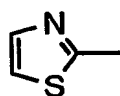
B

C

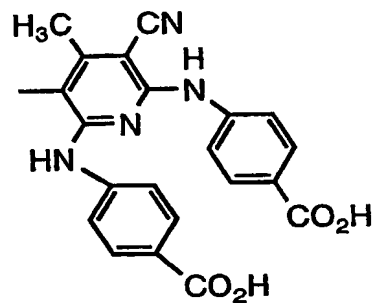
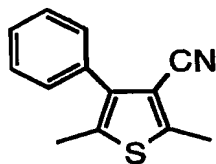
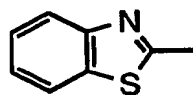
Bk-14



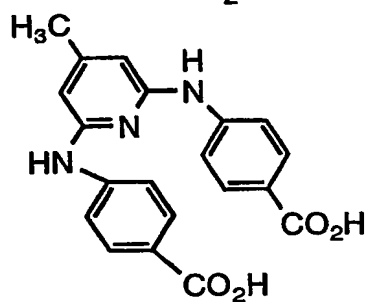
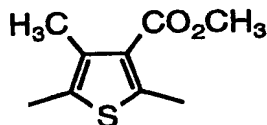
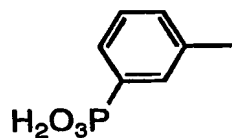
Bk-15



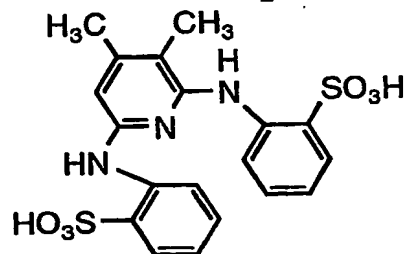
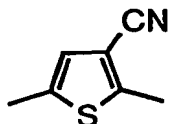
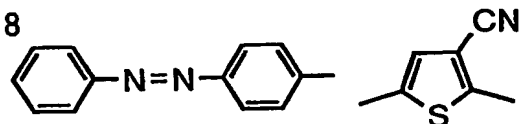
Bk-16



Bk-17

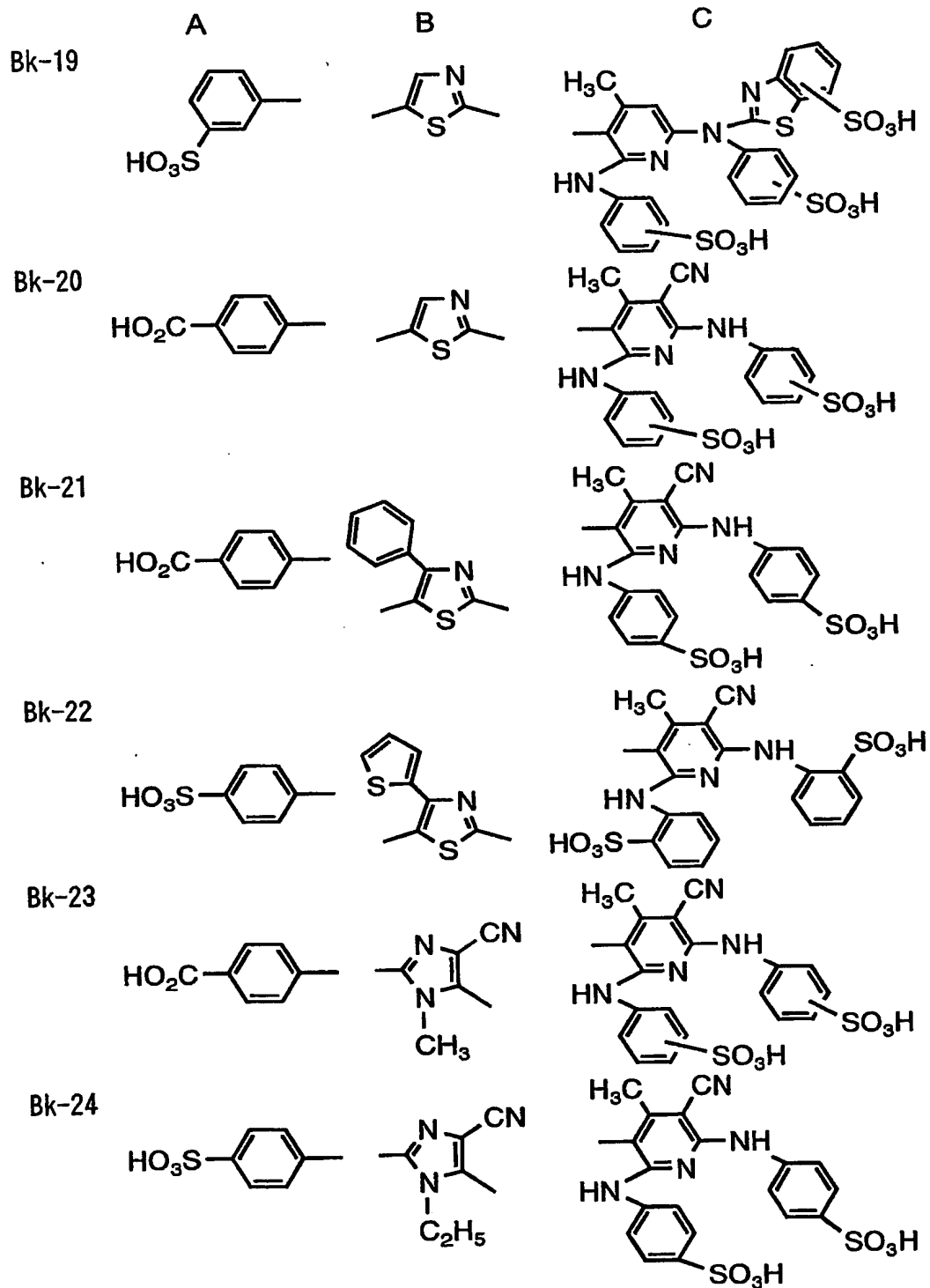
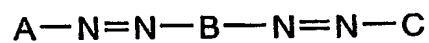


Bk-18



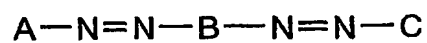
【0315】

【化 57】



【0316】

【化 5 8】

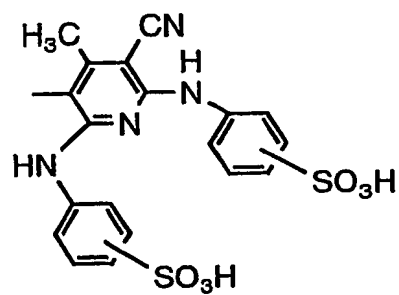
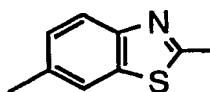
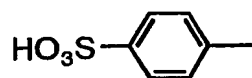


A

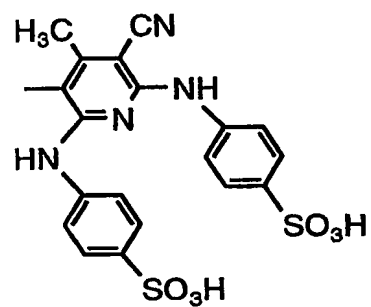
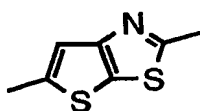
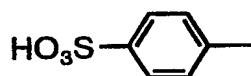
B

C

Bk-25

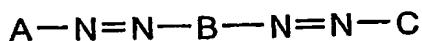


Bk-26



【 0 3 1 7 】

【化59】

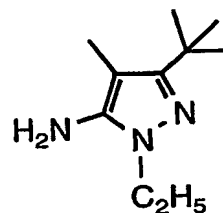
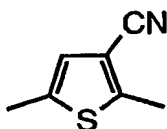
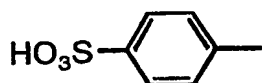


A

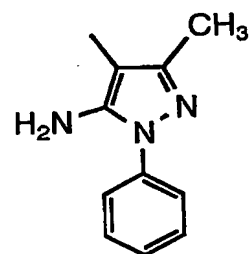
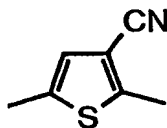
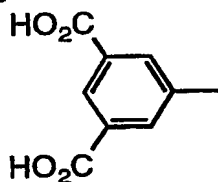
B

C

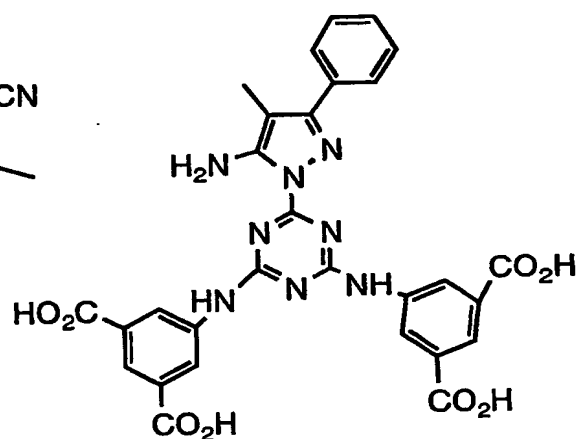
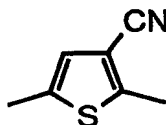
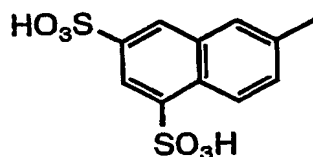
Bk-27



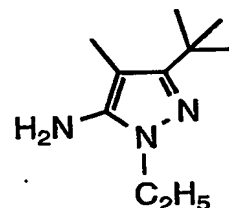
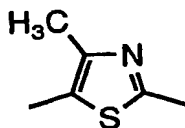
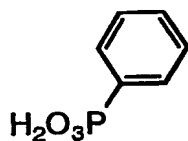
Bk-28



Bk-29



Bk-30



【0318】

前記一般式(4)、(4-A)、(4-B)、(4-D)で表されるアゾ染料は、ジアゾ成分とカップラーとのカップリング反応によって合成することができる。主たる合成法としては、特願2002-113460に記載の方法により合成できる。

【0319】

λ_{max} が350nmから500nmにある染料(S)としては、後述のイエロー染料及び黄色顔料が好ましく用いることができる。

【0320】

一般式(4)で表されるアゾ染料のインク中での含有量は、0.2~20質量%が好ましく、0.5~15質量%がより好ましい。

【0321】

本発明のインクには、前記染料とともにフルカラーの画像を得るため、あるいは色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下を挙げることができる。

【0322】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0323】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0324】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

【0325】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、

C.I.ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I.ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I.ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C.I.ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、

87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C.I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C.I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

C.I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126

C.I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C.I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127:1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C.I. アシッドブラック 7、24、29、48、52:1、172

C.I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55

C.I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34

C.I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42

C.I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38

C.I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C.I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46

C.I. ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C.I. ベーシックイエロー 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40

C.I. ベーシックブルー 1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C.I. ベーシックブラック 8、等が挙げられる。

【0326】

さらに、顔料を併用することもできる。

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のもの他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft、93年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34、37、42、53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101、108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27、29、17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7、マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4、6、18、21などを挙げるができる。

【0327】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料（たとえばC. I. Pigment Blue 60など）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン）が最も好ましい。

【0328】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184）など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

【0329】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など）、キノフタロン顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など）、フラバントロン顔料（例えばC. I. Pigment Yellow 24など）が好ましく用いられる。

【0330】

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

【0331】

本発明のインクに使用できる顔料は、上述の裸の顔料であってもよいし、表面処理を施された顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- [1] 金属石鹸の性質と応用（幸書房）
- [2] 印刷インキ印刷（CMC出版 1984）
- [3] 最新顔料応用技術（CMC出版 1986）
- [4] 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- [5] 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記[4]の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記[5]の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特

に有効である。

【0332】

本発明のインクにおいては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることができる。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本発明のインクに使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01~10 μ mの範囲であることが好ましく、0.05~1 μ mであることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

【0333】

本発明において用いる水混和性有機溶剤(水溶性有機溶剤を含む)の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。本発明では、なかでも、沸点が150℃以上(好ましくは200℃以上)の水混和性有機溶剤(好ましくは水溶性有機溶剤)が好ましく用いられる。

【0334】

次に、本発明のインクジェット記録用インク組成物に含有され得る他の成分について説明する。

インクジェット記録用インク(組成物)は、界面活性剤を含有することができ、これにより、インク組成物の液物性を調整することで、インク組成物の吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインク組成物の滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモ

ニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

【0335】

界面活性剤の含有量はインク組成物に対して0.001~15質量%、好ましくは0.005~10質量%、更に好ましくは0.01~5質量%である。

【0336】

本発明で得られたインクジェット記録用インク組成物には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0337】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0338】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10~30質量%含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0339】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0340】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としては

ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャー No. 17643 の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716 の650頁左欄、同No. 36544 の527頁、同No. 307105 の872頁、同No. 15162 に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0341】

本発明に使用される消泡剤は、ジメチルポリシロキサンとポリアルキレンオキサイドとのコポリマーであり、ペンダント型、末端変性型又はABN型等があるが、ペンダント型が好ましい。これらのコポリマーはFZ-2203、-2207、-2222、-2166（日本ユニカー社製 商品名）等が挙げられる。

【0342】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

【0343】

本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、25℃でのインクのpHが8～11に調整されていることが好ましい。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニウム等が挙げられる。また、前記有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸等が挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。

【0344】

本発明では前記した界面活性剤を含むベタイン化合物とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げる事ができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げる事ができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において20～50 mN/m以下であることが好ましく、20～40 mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が50 mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20 mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

【0345】

本発明のインク粘度は、25℃において1～20 mPa・sである。更に好ましくは2～15 mPa・sであり、特に好ましくは2～10 mPa・sである。30 mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1 mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）—材料の開発動向・展望調査—」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

【0346】

本発明のインクを調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインクとする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

【0347】

本発明の画像記録方法に用いられる反射型メディアである記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚み10～250 μm、坪量は10～250 g/m² が望ましい。

支持体にそのままインク受容層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0348】

支持体上に設けられるインク受容層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、インク受容層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色無機顔料（粒子）が好ましい。白色無機顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻

土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等が挙げられる。また、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等も併用できる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用してもよい。

【0349】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0350】

インク受容層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

【0351】

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0352】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0353】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0354】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0355】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることが出来る。

【0356】

その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0357】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0358】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0359】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-131664号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0360】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0361】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

【0362】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0363】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0364】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像のみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0365】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

【0366】

[実施例]

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】

【0367】

下記の成分に抵抗値18メガΩ以上の超純水を加え1リットルとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過してライトマゼンタ用インク液 LM-101を調製した。

〔ライトマゼンタインク LM-101処方〕

（固形分）

マゼンタ染料 a-36 10g/l

尿素 17g/l

（液体成分）

トリエチレングリコール(TEG) 110g/l

グリセリン(GR) 150g/l

トリエチレングリコールモノブチルエーテル(TGB) 120g/l

トリエタノールアミン(TEA) 8g/l

サーフィノールSTG(SW) 10g/l

さらに上記処方でマゼンタ染料を増量したマゼンタ用インク液 M-101を調製した。

〔マゼンタインク M-101処方〕

（固形分）

マゼンタ染料 a-36 30g/l

尿素 37g/l

（液体成分）

トリエチレングリコール(TEG)	120g/l
グリセリン(GR)	150g/l
トリエチレングリコールモノブチルエーテル(TGB)	130g/l
トリエタノールアミン	6.9g/l
サーフィノールSTG	10g/l

LM-101とM-101に対して、下記の通りに添加物を加えた以外は全く同じ組成のインクLM-102～110、M-102～110をそれぞれ作製した。

【0368】

【表12】

表 1 2

	添加物
LM-101, M-101 (比較例)	なし
LM-102, M-102 (比較例)	LM-101, M-101に対して、POEP-1 10g/l
LM-103, M-103 (比較例)	LM-101, M-101に対して、POEN-1 10g/l
LM-104, M-104 (本発明)	LM-101, M-101に対して、X-1 10g/l
LM-105, M-105 (本発明)	LM-101, M-101に対して、X-3 10g/l
LM-106, M-106 (本発明)	LM-101, M-101に対して、X-7 10g/l
LM-107, M-107 (本発明)	LM-101, M-101に対して、X-10 10g/l
LM-108, M-108 (本発明)	LM-101, M-101に対して、X-13 10g/l
LM-109, M-109 (本発明)	LM-101, M-101に対して、X-1 15g/l
LM-110, M-110 (本発明)	LM-101, M-101に対して、X-3 18g/l

【0369】

POEP-1: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (PEO鎖平均30)

POEN-1: ポリオキシエチレナフチルエーテル (PEO鎖平均50)

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-980Cのマゼンタインク・ライトマゼンタインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-980Cのインクを用いて、マゼンタの単色画像を印字させた。受像シートは富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、耐オゾン性をはじめとする画像堅牢性の評価を行った。

(評価実験)

[1]光堅牢性は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を25日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し染料残存率 $Cf/Ci \times 100$ を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

[2]熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

[3]耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が5ppmに設定されたボックス内に5日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1, 1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル: OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0370】

【表13】

表 1 3

	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン性
EPSON社純正インク (PM-950C)	C	B	C
LM-101, M-101 (比較例)	B	A	B
LM-102, M-102 (比較例)	B	A	B
LM-103, M-103 (比較例)	B	A	B
LM-104, M-104 (本発明)	A	A	A
LM-105, M-105 (本発明)	A	A	A
LM-106, M-106 (本発明)	A	A	A
LM-107, M-107 (本発明)	A	A	A
LM-108, M-108 (本発明)	A	A	A
LM-109, M-109 (本発明)	A	A	A
LM-110, M-110 (本発明)	A	A	A

【0371】

表の結果から、本発明のインクセットを使用した系ではM染料の画像保存性の面ですべての比較例に対して勝っていることがわかった。

【実施例2】

【0372】

下記の成分に抵抗値18メガΩ以上の超純水を加え1リットルとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過してフォトマゼンタ用インク液 LM-201を調製した。

〔フォトマゼンタインク LM-201処方〕

(固形分)

マゼンタ染料 a-36 7g/l

尿素 22g/l

(液体成分)

トリエチレングリコール (TEG) 40g/l

グリセリン (GR) 100g/l

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB) 50g/l

1,5-ペンタンジオール 40g/l

イソプロパノール 20g/l

トリエタノールアミン (TEA) 8g/l

サーフィノールSTG (SW) 10g/l

さらに上記処方でマゼンタ染料を増量したマゼンタ用インク液 M-201を調製した。

〔マゼンタインク M-201処方〕

(固形分)

マゼンタ染料 a-36 24g/l

尿素 37g/l

(液体成分)

トリエチレングリコール (TEG) 40g/l

グリセリン (GR) 110g/l

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB) 50g/l

1,5-ペンタンジオール 50g/l

イソプロパノール 20g/l

トリエタノールアミン 6.9g/l

サーフィノールSTG 10g/l

LM-201とM-201に対して、下記の通りに添加物を加えた以外は全く同じ組成のインクLM-202～208、M-202～208をそれぞれ作製した。

【0373】

【表14】

表 1 4

	添加物
LM-201, M-201 (比較例)	なし
LM-202, M-202 (比較例)	LM-201, M-201に対して、POEP-1 10g/l
LM-203, M-203 (比較例)	LM-201, M-201に対して、POEN-1 10g/l
LM-204, M-204 (本発明)	LM-201, M-201に対して、X-1 10g/l
LM-205, M-205 (本発明)	LM-201, M-201に対して、X-4 10g/l
LM-206, M-206 (本発明)	LM-201, M-201に対して、X-8 10g/l
LM-207, M-207 (本発明)	LM-201, M-201に対して、X-9 10g/l
LM-208, M-208 (本発明)	LM-201, M-201に対して、X-12 10g/l

【0374】

POEP-1: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (PEO鎖平均30)

POEN-1: ポリオキシエチレンナフチルエーテル (PEO鎖平均50)

上記インクをCANON社製インクジェットプリンターPIXUS-950iのマゼンタインク・フォトマゼンタインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPIXUS-950iのインクを用いて、マゼンタの単色画像を印字させた。受像シートは富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、耐オゾン性をはじめとする画像堅牢性の評価を実施例1と同様に行った。

結果を以下に示す。

【0375】

【表15】

表 1 5

	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン性
CANON社純正インク (PIXUS950i)	C	B	C
LM-201, M-201 (比較例)	B	A	B
LM-202, M-202 (比較例)	B	A	B
LM-203, M-203 (比較例)	B	A	B
LM-204, M-204 (本発明)	A	A	A
LM-205, M-205 (本発明)	A	A	A
LM-206, M-206 (本発明)	A	A	A
LM-207, M-207 (本発明)	A	A	A
LM-208, M-208 (本発明)	A	A	A

【0376】

表の結果から、本発明のインクセットを使用した系ではM染料の画像保存性の面ですべての比較例に対して勝っていることがわかった。

【書類名】要約書

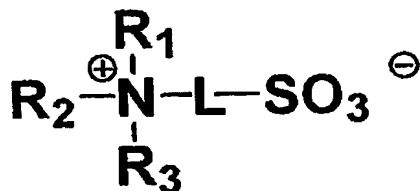
【要約】

【課題】堅牢性が改良されたインクジェット用インクを提供する。

【解決手段】少なくとも染料、水および／または水混和性有機溶媒ならびに下記一般式（A）で表される化合物を含有するインクジェット用インク。

一般式（A）

【化1】



式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。Lは2価の連結基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ もしくはL中の少なくとも1つに、炭素数8以上の基を含有する。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 7 8 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社